

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月14日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-005526  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-005526]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2003年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3089370

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2546808

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 501  
G03C 1/498 502  
G03C 1/42  
G03C 1/38

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 後藤 成人

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

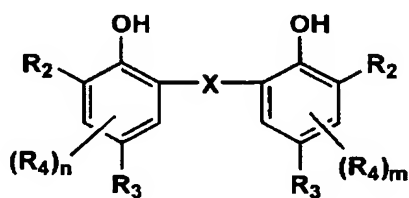
【発明の名称】 熱現像感光材料及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料において、前記ハロゲン化銀が平均粒子サイズ 10～50 nm のハロゲン化銀粒子を含有し、かつ前記還元剤が下記一般式 (1) で表される化合物であり、更にシアン発色性ロイコ染料を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化 1】

一般式(1)



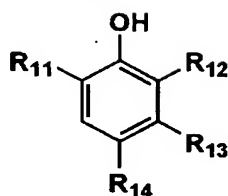
〔式中、Xはカルコゲン原子又はCHR<sub>1</sub>を表し、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルケニル基を表す。R<sub>2</sub>はアルキル基を表し、同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級又は3級のアルキル基である。R<sub>3</sub>は水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sub>4</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表し、m及びnは各々0～2の整数を表す。〕

【請求項 2】 前記一般式 (1) で表される化合物が、ヒドロキシル基又はそのプレカーサー基を有するアルキル基を有することを特徴とする請求項 1 記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 画像形成層を有する面側に下記一般式 (YA) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱現像感光材料。

## 【化2】

## 一般式(YA)



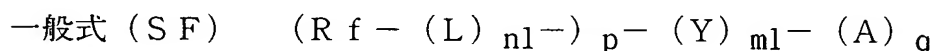
〔式中、 $R_{11}$ は置換又は無置換のアルキル基を表し、 $R_{12}$ は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基又はアシルアミノ基を表すが、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。 $R_{13}$ は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 $R_{14}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。〕

【請求項4】 現像温度123℃、現像時間13.5秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度（Y軸）と常用対数露光量（X軸）の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で0.25～2.5の範囲における平均階調が2.0～4.0であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 画像形成層を有する面側に、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物及び4級オニウム塩から選ばれる少なくとも1種の省銀化剤を含有することを特徴とする請求項1～4の何れか1項記載の熱現像感光材料。

【請求項6】 バインダーのガラス転移温度（ $T_g$ ）が70～150℃であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の熱現像感光材料。

【請求項7】 下記一般式（SF）で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項記載の熱現像感光材料。



〔式中、 $Rf$ は弗素原子を有する置換基を表し、 $L$ は弗素原子を有しない2価の連結基を表し、 $Y$ は弗素原子を有しない2～4価の連結基を表し、 $A$ はアニオン基又はその塩基を表す。 $m1$ 、 $n1$ は各々0又は1の整数を表し、 $p$ 及び $q$ は各々1～3の整数を表す。ただし、 $q$ が1の時、 $n1$ と $m1$ は同時に0とはなら



ない。]

【請求項 8】 ハロゲン化銀が、更に平均粒子サイズ 55～100 nm のハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 ハロゲン化銀が、カルコゲン化合物により化学増感されたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とする請求項 1～8 の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】 画像形成層に含有される銀量が 0.3～1.5 g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項 1～9 の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

【請求項 11】 請求項 1～10 の何れか 1 項記載の熱現像感光材料を、熱現像処理装置を使用して熱現像部の搬送速度を 10～200 mm/sec、感光材料供給部から画像露光部の間の搬送速度を 10～200 mm/sec、画像露光部での搬送速度を 10～200 mm/sec で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料に関し、詳しくは高濃度で、光照射画像保存性、銀色調等に優れた熱現像感光材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、熱を加えるだけで画像形成ができる熱現像感光材料が実用化され、上記分野で急速に普及してきている。

##### 【0003】

熱現像感光材料（以後、単に熱現像材料又は感光材料とも言う）自体は既に古くから提案されており、例えば米国特許 3,152,904 号、同 3,457,075 号に記載されている。

## 【0 0 0 4】

この熱現像材料は、通常、熱現像処理機と呼ばれる熱現像材料に安定した熱を加えて画像を形成する熱現像処理装置により処理される。上述したように、近年の急速な普及に伴い、この熱現像処理装置も、多量に市場に供給されて来た。ところが熱現像処理時の温湿度条件によっては、感光材料と熱現像処理装置の搬送ローラーや処理部材との間の滑り性が変化し、搬送不良や濃度ムラが発生してしまうという問題点があった。又、熱現像感光材料の濃度が経時により変動してしまうという問題点もあった。これらの現象は、レーザ光により画像露光した後、熱現像により画像形成する熱現像感光材料で顕著に発生することが判った。

## 【0 0 0 5】

又、近年レーザイメージャーのコンパクト化や処理の迅速化が要望されている。そのためには熱現像感光材料の特性向上が必須となる。熱現像処理装置のコンパクト化のためには水平搬送方式よりもヒートドラム方式を使用する方が有利であるが、熱現像処理時に、粉落ち、濃度ムラ、ローラーマークが発生し易い問題点があった。又、迅速処理を行っても十分な熱現像感光材料の濃度を得るためには、特開平 1 1 - 2 9 5 8 4 4 号、同 1 1 - 3 5 2 6 2 7 号に示されるように、ハロゲン化銀として平均粒子サイズの小さいものを用いて発色点数を増やすことによりカバリングパワーを上げたり、2 級、3 級アルキル基を有する高活性の還元剤を用いたり（特許文献 3 参照）、ヒドラジン化合物やビニル化合物等の現像促進剤を用いることが有効である。

## 【0 0 0 6】

しかしながら、これらの技術を用いると、熱現像処理後の経時での濃度変化（プリントアウト特性）が大きくなったり、従来の湿式の X 線フィルムと比べて銀色調が大きく異なってしまう（黄色味を帯びる）という問題が発生した。更に、ハロゲン化銀として平均粒子サイズの小さいものを用いた場合には、濃度 2.0 以上の高濃度部で色調が赤みを帯びてしまうという新たな問題も発生した。

## 【0 0 0 7】

プリントアウト特性の向上技術として特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 2 5 号が、又、銀色調の調整技術が開示されているが（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照）

、上記の問題を全て解決するためには十分とは言えなかった。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 2 3 1 4 6 0 号公報

【0 0 0 9】

【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 1 6 9 2 4 9 号公報

【0 0 1 0】

【特許文献 3】

特開 2 0 0 1 - 2 0 9 1 4 5 号公報

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の課題に鑑みて為されたものであり、本発明の目的は、高濃度で、光照射画像保存性、銀色調に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することにある。又、必要により、更に高温保存時の画像保存性に優れ、あるいはフィルムの搬送性、環境適性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することにある。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0 0 1 3】

1) 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料において、前記ハロゲン化銀が平均粒子サイズ 1 0 ~ 5 0 n m のハロゲン化銀粒子を含有し、かつ前記還元剤が前記一般式 ( 1 ) で表される化合物であり、更にシアン発色性ロイコ染料を含有する熱現像感光材料。

【0 0 1 4】

2) 前記一般式 ( 1 ) で表される化合物が、ヒドロキシル基又はそのプレカーサー基を有するアルキル基を有する 1 ) 記載の熱現像感光材料。

## 【0015】

3) 画像形成層を有する面側に前記一般式 (YA) で表される化合物を含有する 1) 又は 2) 記載の熱現像感光材料。

## 【0016】

4) 現像温度 123℃、現像時間 13.5 秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度 (Y 軸) と常用対数露光量 (X 軸) の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で 0.25~2.5 の範囲における平均階調が 2.0~4.0 である 1)~3) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0017】

5) 画像形成層を有する面側に、ビニル化合物、ヒドラジン誘導体、シラン化合物及び 4 級オニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種の省銀化剤を含有することを特徴とする 1)~4) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0018】

6) バインダーのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 70~150℃である 1)~5) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0019】

7) 前記一般式 (SF) で表される化合物を含有する 1)~6) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0020】

8) ハロゲン化銀が、更に平均粒子サイズ 55~100 nm のハロゲン化銀粒子を含有する 1)~7) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0021】

9) ハロゲン化銀が、カルコゲン化合物により化学増感されたハロゲン化銀粒子を含有する 1)~8) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0022】

10) 画像形成層に含有される銀量が 0.3~1.5 g/m<sup>2</sup>である 1)~9) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料。

## 【0023】

11) 1)~10) の何れか 1 項記載の熱現像感光材料を、熱現像処理装置を

使用して熱現像部の搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$ 、感光材料供給部から画像露光部の間の搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$ 、画像露光部での搬送速度を  $10 \sim 200 \text{ mm/sec}$  で熱現像する画像形成方法。

#### 【0024】

1) ～ 5) の構成とすることで、高濃度で、光照射画像保存性に優れることに加えて、銀色調を改善した熱現像感光材料を得ることができる。

#### 【0025】

更に、2) の構成とすることで、画像濃度を著しく向上することができる。

6) の構成とすることで、更に高温保存時の画像保存性を向上することができる。

#### 【0026】

7) の構成とすることで、更にフィルムの搬送性、環境適性の向上（生体内での蓄積性減少）を図ることができる。

#### 【0027】

1) において、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは  $10 \sim 50 \text{ nm}$  であることが必要だが、好ましくは  $10 \sim 35 \text{ nm}$  である。ハロゲン化銀の平均粒子サイズが  $10 \text{ nm}$  より小さいと画像濃度が低下したり、光照射画像保存性が劣化したりすることがある。又、 $50 \text{ nm}$  を超えると画像濃度が低下してしまうことがある。

#### 【0028】

ここで言う平均粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体、あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さを言う。又、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算した時の直径を言う。その他、正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えた時の直径を粒子サイズとして算出する。測定は電子顕微鏡を用いて行い、300個の粒子サイズの測定値を平均することで平均粒子サイズを求めた。

#### 【0029】

8) において、平均粒子サイズが  $55 \sim 100 \text{ nm}$  であるハロゲン化銀粒子と平均粒子サイズが  $10 \sim 50 \text{ nm}$  であるハロゲン化銀粒子とを併用することで、

画像濃度を向上させたり、経時での画像濃度低下を改善（小さく）することができる。平均粒子サイズが10～50 nmであるハロゲン化銀粒子と平均粒子サイズが55～100 nmであるハロゲン化銀粒子との割合（質量比）は、95：5～50：50が好ましく、より好ましくは90：10～60：40である。

#### 【0030】

以下、本発明の構成要素について順次説明する。

##### （有機銀塩）

銀画像形成のための銀イオン供給源としての有機銀塩としては、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に、この中でも、長鎖の（炭素数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸の銀塩、及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値を持つようナリサーチ・ディスクロージャ（以下、単にRDとも言う）17029及び29963に記載された有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、以下のものが挙げられる。

#### 【0031】

有機酸の銀塩、例えば没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩又は錯体、例えばアルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸）の反応生成物の銀塩又は錯体；チオン類の銀塩又は錯体、例えば3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩又は錯体；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；銀メルカプチド類等。

## 【0032】

これらの中で特に好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀等の長鎖の（炭素数10～30、好ましくは15～25）脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられる。

## 【0033】

又、本発明においては、有機銀塩が2種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば2種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

## 【0034】

有機銀塩は水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載される様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ（ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウム等）を作製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀等を混合して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

## 【0035】

上記の有機銀塩は種々の形状のものを使用できるが、平板状の粒子が好ましい。特に、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であり、かつ、最大面積を有する2枚のほぼ平行に相對する面（主平面）の形状異方性を小さくして感光層中での充填率を上げるため、主平面方向から計測される該平板状有機銀塩粒子の針状比率の平均値が1.1以上10.0未満である粒子が好ましい。更に好ましい針状比率は1.1以上5.0未満である。

## 【0036】

又、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であるとは、前記平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の50%以上を占めることを表す。更に、本発明における有機銀塩は、アスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子が全有機銀塩粒子の個数の60%以上を占めることが好ましく、更に好ましくは70%以上（個

数)であり、特に好ましくは80%以上(個数)である。

#### 【0037】

アスペクト比3以上の平板状粒子とは、粒径と厚さの比、下記式で表される所謂アスペクト比(ARと略す)が3以上の粒子である。

#### 【0038】

$$AR = \text{粒径} (\mu\text{m}) / \text{厚さ} (\mu\text{m})$$

平板状有機銀塩粒子のアスペクト比は、好ましくは、3～20であり、更に好ましくは3～10である。その理由としては、アスペクト比が低すぎると、有機銀塩粒子が最密され易くなり、又、アスペクト比が余りに高い場合には、有機銀塩粒子同士が重なり易く、又、くっついた状態で分散され易くなるので、光散乱等が起き易くなり、その結果として感光材料の透明感の低下をもたらす。

#### 【0039】

有機銀塩粒子の粒径、平均厚さ、針状比率の平均値については、特開2002-287299号の段落「0031」～「0047」に記載された方法により求めることができる。

#### 【0040】

前記の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること等が有効である。

#### 【0041】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子は、必要に応じバインダーや界面活性剤等と共に予備分散した後、メディア分散機又は高圧ホモジナイザ等で分散粉碎することが好ましい。上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾルバ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

#### 【0042】

又、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル等の転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バ



スケットミル等を用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグ等に衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプ等様々なタイプを用いることができる。

#### 【0043】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば前出の特開2002-287299号の段落「0051」に記載のものが好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下、ジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

#### 【0044】

平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化硼素等のセラミックス類又はダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

#### 【0045】

上記分散を行う際、バインダー濃度は有機銀塩質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。又、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29.42～98.06 MPa、運転回数は2回以上が好ましい条件として挙げられる。又、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が6～13 m/秒が好ましい条件として挙げられる。

#### 【0046】

又、本発明の熱現像感光材料における好ましい態様は、当該材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、 $0.025 \mu\text{m}^2$ 未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、かつ $0.2 \mu\text{m}^2$ 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下である特徴を有する有機銀塩、更には感光性ハロゲン化銀を含有する感光性乳剤を塗布してなるものである。この様な場合、感光性乳剤中において有機銀塩粒

子の凝集が少なく、かつ均一に分布した状態を得ることができる。

#### 【0 0 4 7】

このような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件としては特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態又は前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、分散粉碎にはメディア分散機又は高圧ホモジナイザ等で分散すること、その際バインダーの使用量（濃度）としては有機銀塩質量の 0. 1 ～ 1 0 % とすること、乾燥から本分散終了までの温度が 4 5 ℃ を上回らないこと等に加えて、調液時にはディゾルバを使用し、周速 2. 0 m / 秒以上で攪拌すること等が好ましい条件として挙げられる。

#### 【0 0 4 8】

上記のような特定の投影面積値を有する有機銀塩粒子の投影面積や全投影面積に占める割合等は、上記記載の平板状粒子の平均厚さを求める箇所で記載したと同様に、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により、有機銀塩粒子に相当する箇所を抽出する。具体的には、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 2 9 9 号の段落「0 0 5 7」～「0 0 5 9」に記載された方法により求めることができる。

#### 【0 0 4 9】

本発明に用いる有機銀塩粒子は単分散粒子であることが好ましく、好ましい単分散度としては 1 ～ 3 0 % であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。ここで言う単分散度とは、下記式で定義される。

#### 【0 0 5 0】

$$\text{単分散度} = \{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$$

上記の有機銀塩の平均粒径（円相当径）は 0. 0 1 ～ 0. 3  $\mu\text{m}$  が好ましく、更に好ましくは 0. 0 2 ～ 0. 2  $\mu\text{m}$  である。尚、平均粒径（円相当径）とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

#### 【0 0 5 1】

感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して 1 m<sup>2</sup> 当たり 0. 3 ～ 1. 5 g であることが好ましい。この範囲にすることで、医用画像として用いる場合は好ましい画像が得られる。1 m<sup>2</sup> 当たり 0

・ 3 g 未満では画像濃度が低下してしまうことがある。又、 $1\text{ m}^2$  当たり 1.5 g を超えるとカブリが増加したり、PS 版への焼付け時に感度低下を起こしてしまうことがある。

#### 【0052】

(ハロゲン化銀)

本発明に用いるハロゲン化銀（以下、感光性ハロゲン化銀粒子又はハロゲン化銀粒子とも言う）について説明する。尚、本発明においてハロゲン化銀とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収し得て、又は、人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収し得て、かつ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内の何れかの領域の光を吸収した時に、当該ハロゲン化銀結晶内及び／又は結晶表面において物理化学的変化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子を言う。

#### 【0053】

ハロゲン化銀粒子自体は公知の方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤（ハロゲン化銀乳剤とも言う）として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等の何れでもよく、又、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方法としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等の何れを用いてもよいが、上記方法の中でも、形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールドダブルジェット法が好ましい。

#### 【0054】

ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。

#### 【0055】

粒子形成は、通常、ハロゲン化銀種粒子（核）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又、核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件である  $pAg$ 、 $pH$  等をコントロールして粒子形成を行うコントロールドダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができるので好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法を行う場合には、先ず銀塩水溶液とハライド水溶液をゼラチン水溶液中で

均一、急速に混合させ核（種粒子）生成（核生成工程）した後、コントロールされた  $pAg$ 、 $pH$ 等のもとで銀塩水溶液とハライド水溶液を供給しつつ粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等をヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等公知の脱塩法により除くことで所望のハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

#### 【0056】

ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは単分散であることが好ましい。ここで言う単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が30%以下を言う。好ましくは20%以下であり、更に好ましくは15%以下である。

#### 【0057】

粒子サイズの変動係数% = (粒径の標準偏差 / 粒径の平均値) × 100

ハロゲン化銀粒子の形状としては、立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、これらの中、特に立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

#### 【0058】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.5～100、より好ましくは2～50である。これらについては、米国特許5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

#### 【0059】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔100〕の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であ

ることが特に好ましい。尚、ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

#### 【0060】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。低分子量ゼラチンは平均分子量5万以下のものが好ましく、より好ましくは2,000～40,000であり、特に好ましくは5,000～25,000である。ゼラチンの平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量10万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸又はアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下又は加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

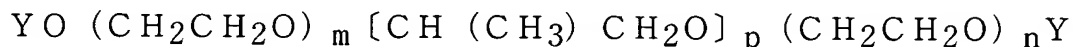
#### 【0061】

核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%の低濃度で行うのがより好ましい。

#### 【0062】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に下記一般式で表される化合物を用いることが好ましい。

#### 【0063】



式中、Yは水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOM}$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基又は炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を表し、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状又は環状の基を表す。m及びnは各々0～50を表し、pは1～100を表す。

#### 【0064】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、ハロゲン化銀写真感光

材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられて来たものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば特開昭 4 4 - 9 4 9 7 号に記載されている。このポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。

#### 【 0 0 6 5 】

上記一般式で表される化合物は、銀に対して 1 質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは 0. 0 1 ~ 0. 1 質量%で用いる。

#### 【 0 0 6 6 】

核形成時の条件については、これも特開 2 0 0 2 - 2 8 7 2 9 9 号の段落「 0 0 7 9 」 ~ 「 0 0 8 2 」 に記載された方法を参考にすることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

ハロゲン化銀粒子は如何なる方法で画像形成層に添加されてもよく、この時、ハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（有機銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

#### 【 0 0 6 8 】

ハロゲン化銀粒子は、予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので製造コントロール上も好ましいが、英国特許 1, 4 4 7, 4 5 4 号に記載される様に、有機銀塩粒子を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。

#### 【 0 0 6 9 】

又、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

## 【0070】

このハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については、特開 2002-287299 号の段落「0086」に記載されている。

## 【0071】

この様に、ハロゲン化銀を有機酸銀塩とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。又、別途調製したハロゲン化銀にこれらの有機銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

## 【0072】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、有機銀塩 1 モルに対し 0.001～0.7 モル使用するのが好ましく、0.03～0.5 モル使用するのがより好ましい。

## 【0073】

ハロゲン化銀には、元素周期律表の 6～11 族に属する遷移金属のイオンを含むことが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 及び Au が好ましい。これらは 1 種類でも同種あるいは異種の金属錯体を 2 種以上併用してもよい。これらの金属イオンは金属塩をそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体又は錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。含有率は、銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-9}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。本発明においては、遷移金属錯体又は錯体イオンは下記一般式で表されるものが好ましい。

## 【0074】

一般式  $[ML_6]_m$

式中、M は元素周期表の 6～11 族の元素から選ばれる遷移金属、L は配位子を表し、m は 0、－、2－、3－又は 4－を表す。L で表される配位子の具体例

としては、ハロゲンイオン（弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、又異なってもよい。

#### 【0075】

これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、核形成、成長の段階で添加するのがより好ましく、特に好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載される様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

#### 【0076】

これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒（アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩水溶液とハライド水溶液が同時に混合される時、第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液をハライド水溶液に添加する方法



が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

#### 【0077】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、熱現像感光材料においては脱塩しないで用いることもできる。

#### 【0078】

ハロゲン化銀粒子には化学増感を施すことができる。例えば特開 2 0 0 1 - 2 4 9 4 2 8 号、同 2 0 0 1 - 2 4 9 4 2 6 号に開示されている方法等により、硫黄等のカルコゲン原子を有する化合物や金イオン等の貴金属イオンを放出する貴金属化合物を用いて化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。本発明においては、上記のカルコゲン原子を有する化合物による化学増感と貴金属化合物を用いる化学増感を併用することが特に好ましい。

#### 【0079】

本発明においては、以下に示すカルコゲン原子を含有する化合物により化学増感されているのが好ましい。これら有機増感剤として有用なカルコゲン原子を含有する化合物はハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

#### 【0080】

これらの有機増感剤としては、特開昭 6 0 - 1 5 0 0 4 6 号、特開平 4 - 1 0 9 2 4 0 号、同 1 1 - 2 1 8 8 7 4 号等を開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子又はリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも 1 種であることが好ましい。特に好ましいのは特開 2 0 0 2 - 2 5 0 9 8 4 号に開示されている一般式（1-1）、一般式（1-2）の化合物である。

#### 【0081】

有機増感剤としてのカルコゲン原子を含有する化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境等により変わ

るが、ハロゲン化銀 1 モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルである。化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀又は銀核を消滅、あるいはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、又、特に銀核を酸化し得る酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、 $pAg$  としては 6 ~ 11 が好ましく（より好ましくは 7 ~ 10）、 $pH$  は 4 ~ 10 が好ましく（より好ましくは 5 ~ 8）、又、温度としては 30℃ 以下で増感を施すことが好ましい。

#### 【0082】

従って、本発明の熱現像感光材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化し得る酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度 30℃ 以下において化学増感を施され、かつ、有機銀塩と混合して分散され脱水及び乾燥された感光性ハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましい。

#### 【0083】

又、これらの有機増感剤を用いた化学増感は、分光増感色素又はハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。本発明において用いられる分光増感色素については後述するが、ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物とは、特開平 3-24537 号に記載される含窒素複素環化合物が好ましい例として挙げられる。

#### 【0084】

含窒素複素環化合物において、複素環としてはピラゾール環、ピリミジン環、1, 2, 4-トリアゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 3-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 2, 3, 4-テトラゾール環、ピリダジン環、1, 2, 3-トリアジン環、これらの環が 2 ~ 3 個結合した環、例えばト

リアゾロトリアゾール環、ジアザインデン環、トリアザインデン環、ペントアザインデン環等を挙げることができる。単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えばフトラジン環、ベンズイミダゾール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環等も適用できる。これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、かつ置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えばヒドロキシトリアザインデン、ヒドロキシテトラアザインデン、ヒドロキシペントアザインデン化合物等が更に好ましい。

#### 【0085】

複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよい。置換基としては、例えばアルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基等を有してもよい。

#### 【0086】

これら含複素環化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、大凡の量はハロゲン化銀 1 モル当たりの量で  $1 \times 10^{-6}$  ~ 1 モルの範囲であり、好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-1}$  モルの範囲である。

#### 【0087】

ハロゲン化銀粒子には、前述のように金イオン等の貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば金増感剤として、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。

#### 【0088】

又、上記の増感法その他、還元増感法等も用いることができ、還元増感の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2 酸化チオ尿素、塩化第 1 錫、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。又、乳剤の pH を 7 以上又は pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

#### 【0089】

本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成さ

れたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、又、両者が混合されたものでもよい。

#### 【0090】

ハロゲン化銀粒子には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。例えば特開昭 6 3 - 1 5 9 8 4 1 号、同 6 0 - 1 4 0 3 3 5 号、同 6 3 - 2 3 1 4 3 7 号、同 6 3 - 2 5 9 6 5 1 号、同 6 3 - 3 0 4 2 4 2 号、同 6 3 - 1 5 2 4 5 号、米国特許 4, 6 3 9, 4 1 4 号、同 4, 7 4 0, 4 5 5 号、同 4, 7 4 1, 9 6 6 号、同 4, 7 5 1, 1 7 5 号、同 4, 8 3 5, 0 9 6 号等に記載された増感色素が使用できる。有用な増感色素は、例えば R D 1 7 6 4 3 IV-A 項 (1 9 7 8 年 1 2 月, 2 3 頁)、同 1 8 4 3 1 X 項 (1 9 7 8 年 8 月, 4 3 7 頁) に記載又は引用された文献に記載される。特に、各種レーザーイメージャやスキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。例えば、特開平 9 - 3 4 0 7 8 号、同 9 - 5 4 4 0 9 号、同 9 - 8 0 6 7 9 号に記載の化合物が好ましく用いられる。

#### 【0091】

有用なシアニン色素は、例えばチアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核及びイミダゾール核等の塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核及びピラズロン核等の酸性核を含む。

#### 【0092】

本発明においては、特に赤外域に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば米国特許 4, 5 3 6, 4 7 3 号、同 4, 5 1 5, 8 8 8 号、同 4, 9 5 9, 2 9 4 号等の開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

## 【0093】

本発明に用いられる赤外分光増感色素については、ベンズアゾール環のベンゼン環上にスルフィニル基が置換されていることを特徴とした長鎖のポリメチン色素が特に好ましい。この赤外増感色素は、例えばエフ・エム・ハーマー著；The Chemistry of Heterocyclic Compounds 第18巻、The Cyanine Dyes and Related Compounds (A. Weissberger ed. Interscience社刊, New York, 1964年)に記載の方法によって容易に合成することができる。

## 【0094】

これらの赤外増感色素の添加時期はハロゲン化銀調製後のどの時点でもよく、例えば溶剤に添加して、あるいは微粒子状に分散した、いわゆる固体分散状態でハロゲン化銀粒子あるいはハロゲン化銀粒子／有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。又、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成することができる。

## 【0095】

上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

## 【0096】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子又は有機銀塩粒子を含有する乳剤は、増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

## 【0097】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はRD 17643 (1978年12月) 23頁IVのJ項、あるいは特公平9-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242

号、特開平5-341432号等に記載されるが、本発明においては、強色増感剤として下記の一般式で表される複素芳香族メルカプト化合物又はメルカプト誘導体化合物が好ましい。

【0098】

一般式  $A_r-SM$

式中、Mは水素原子又はアルカリ金属原子であり、 $A_r$ は1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、又はテルリウム原子を有する芳香族複素環又は芳香族縮合環である。好ましい芳香族複素環又は芳香族縮合環としては、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン又はキナゾリン等が挙げられる。しかしながら、他の芳香族複素環も含まれる。

【0099】

尚、有機酸銀塩又はハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させた時に実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も本発明に含まれる。特に、下記の一般式で表されるメルカプト誘導体化合物が好ましい例として挙げられる。

【0100】

一般式  $A_r-S-S-A_r$

式中の $A_r$ は上記の一般式で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

【0101】

上記の芳香族複素環又は芳香族縮合環は、例えばハロゲン原子（塩素、臭素、沃素等）、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）から成る群から選ばれる置換基を有し得る。

【0102】

本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特開2001-330918号

に開示される一般式(1)で表される化合物とヘテロ原子を含む大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

#### 【0103】

強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルの範囲で用いるのが好ましく、0.01～0.5モルの範囲で用いるのが特に好ましい。

#### 【0104】

(還元剤)

本発明においては、還元剤(銀イオン還元剤)として、特に、還元剤の少なくとも1種が前記一般式(1)で表される化合物を単独又は他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いる。これらの高活性な還元剤を用いることで、高濃度で、光照射画像保存性に優れた熱現像感光材料を得ることができる。

#### 【0105】

本発明においては、一般式(1)の化合物と一般式(1)以外の $\alpha$ -ビスフェノール化合物とを併用することが好ましい。その併用比率としては、[一般式(1)の化合物の質量]:[一般式(1)以外の $\alpha$ -ビスフェノール化合物の質量]が5:95～45:55であることが好ましく、より好ましくは10:90～40:60である。

#### 【0106】

一般式(1)中、Xはカルコゲン原子又は $\text{CHR}_1$ を表す。カルコゲン原子としては、硫黄、セレン、テルルであり、好ましくは硫黄原子である。 $\text{CHR}_1$ における $\text{R}_1$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルケニル基を表し、ハロゲン原子としては、弗素原子、塩素原子、臭素原子等であり、アルキル基としては置換又は無置換の炭素数1～20のアルキル基が好ましい。具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル等、アルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、ヘキサジエニル、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、1-メチル-3-プロペニル、3-ペンテニル、1-メチル-3-ブテニル等の各基である。

#### 【0107】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基として具体的には、ハロゲン原子（弗素、塩素、臭素等）、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、i-ペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル、シクロヘプチル等）、アルケニル基（エテニル-2-プロペニル、3-ブテニル、1-メチル-3-プロペニル、3-ペンテニル、1-メチル-3-ブテニル等）、シクロアルケニル基（1-シクロアルケニル、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（エチニル、1-プロピニル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ等）、アルキルカルボニルオキシ基（アセチルオキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、トリフルオロメチルチオ等）、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基（アセチルアミノ等）、ウレイド基（メチルアミノカルボニルアミノ等）、アルキルスルホニルアミノ基（メタンスルホニルアミノ等）、アルキルスルホニル基（メタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、N-モルホリノカルボニル等）、スルファモイル基（スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルファモイル等）、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基（メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド等）、アルキルアミノ基（アミノ、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ等）、スルホ基、ホスホ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基（メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル等）、アルキルカルボニルアミノスルホニル基（アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル等）、アルキニルアミノカルボニル基（アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル等）、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基（メタンスルフィニルアミノカルボニル、エタンスルフィニルアミノカルボニル等）等が挙げられる。又、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。特に好ましい置換基はアルキル基である。

#### 【0108】

R<sub>2</sub>はアルキル基を表し、同一でも異なってもよいが、少なくとも一方は2級



又は3級のアシル基である。アシル基としては置換又は無置換の炭素数1～20のものが好ましく、具体的にはメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、t-オクチル、シクロヘキシル、シクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチルシクロプロピル等の基が挙げられる。

#### 【0109】

アシル基の置換基は特に限定されないが、例えばアリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が挙げられる。又、 $(R_4)_n$ 及び $(R_4)_m$ と飽和環を形成してもよい。 $R_2$ は、好ましくは何れも2級又は3級のアシル基であり、炭素数2～20が好ましい。より好ましくは3級アシル基であり、更に好ましくはt-ブチル、t-ペンチル、1-メチルシクロヘキシルであり、最も好ましくはt-ブチルである。

#### 【0110】

$R_3$ は水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、例えば弗素、塩素、臭素等のハロゲン原子、アシル基、アリール基、シクロアシル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルチオ基、スルホニル基、アシルスルホニル基、スルフィニル基、シアノ基、複素環基等が挙げられる。

#### 【0111】

$R_3$ として好ましくは、メチル、エチル、i-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。更に好ましくは、メチル、2-ヒドロキシエチルである。

#### 【0112】

これらの基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、前記 $R_1$ で挙げた置換基を用いることができる。 $R_3$ は好ましくはヒドロキシル基又はそのプレカーサー基を有する炭素数1～20のアシル基であり、炭素数1～5のアシル

キル基であることがより好ましい。最も好ましくは2-ヒドロキシエチルである。R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の最も好ましい組合せは、R<sub>2</sub>が第3級アルキル基（*t*-ブチル、1-メチルシクロヘキシル等）であり、R<sub>3</sub>がヒドロキシル基又はそのプレカーサー基を有する第1級アルキル基（2-ヒドロキシエチル等）である。複数のR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同じでも異なってもよい。

### 【0113】

R<sub>4</sub>はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基（メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等）、ハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル、パーフルオロオクチル等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル、シクロペンチル等）、アルキニル基（プロパルギル等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（フェニル等）、複素環基（ピリジル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、フリル、ピロリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、セレナゾリル、スリホラニル、ピペリジニル、ピラゾリル、テトラゾリル等）、ハロゲン原子（塩素、臭素、沃素、弗素）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、シクロペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（フェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（メチルオキシカルボニル、エチルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェニルオキシカルボニル等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等）、スルファモイル基（アミノスルホニル、メチルアミノスルホニル、ジメチルアミノスルホニル、ブチルアミノスルホニル、ヘキシルアミノスルホニル、シクロヘキシルアミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、2-ピリジルアミノスルホニル等）、ウレタン基（メチルウレイド、エチルウレイド、ペンチルウレイド、シクロヘキシルウレイド、フェニルウレイド、2-ピリジルウレイド等）、アシル基（アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘキサノイル、シクロヘキサノイル、ベンゾイル、ピリジノイル等）、カルバモイル基（アミノカルボニル、メチルアミノカルボニル、ジメチル

アミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、2-ピリジルアミノカルボニル)、アミド基(アセトアミド、プロピオンアミド、ブタンアミド、ヘキサナミド、ベンズアミド等)、スルホニル基(メチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、フェニルスルホニル、2-ピリジルスルホニル等)、アミノ基(アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、アニリノ、2-ピリジルアミノ等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、オキザモイル基等を挙げることができる。又、これらの基は、更にこれらの基で置換されてもよい。n及びmは0～2の整数を表すが、最も好ましくはn、m共に0の場合である。

**【0114】**

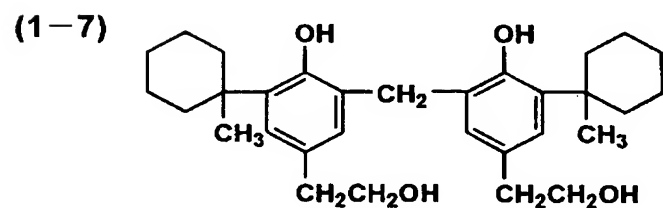
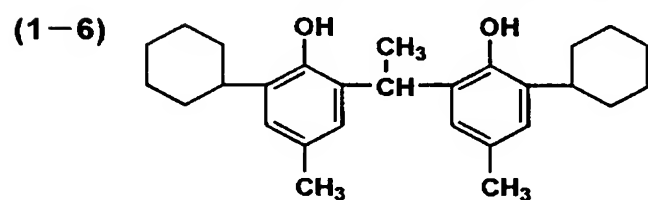
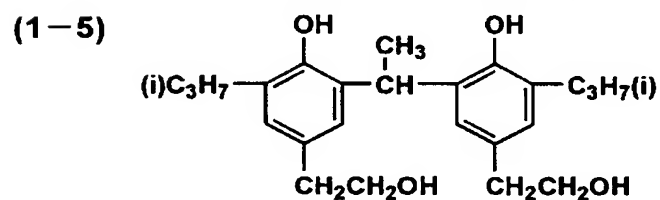
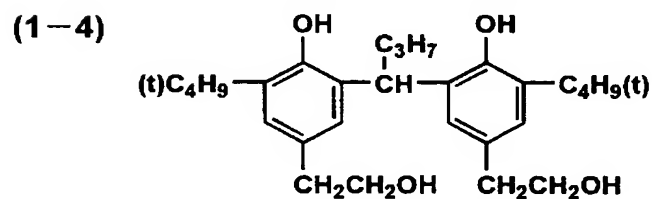
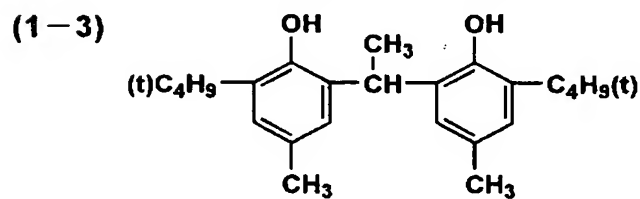
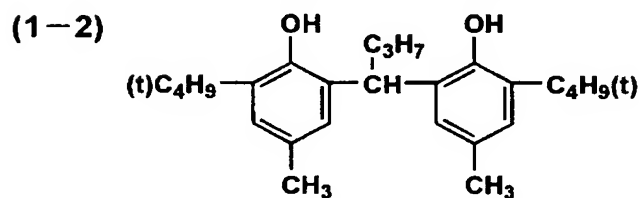
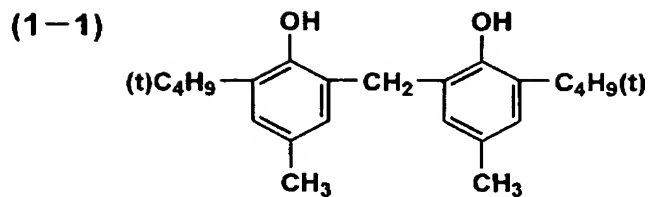
又、R<sub>4</sub>はR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>と飽和環を形成してもよい。R<sub>4</sub>は好ましくは水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

**【0115】**

以下に、一般式(1)で表される化合物(本発明の還元剤)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

**【0116】**

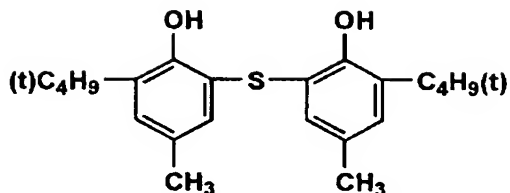
## 【化 3】



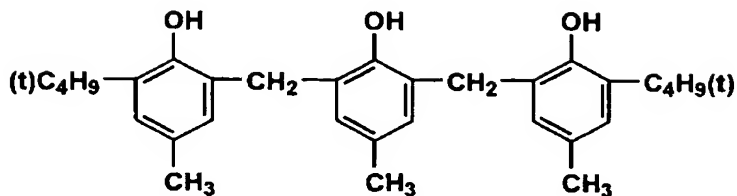
【 0 1 1 7 】

## 【化 4】

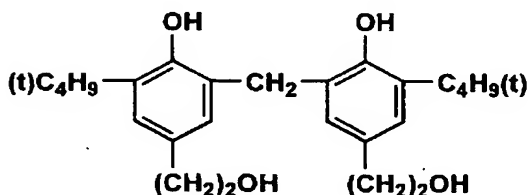
(1-8)



(1-9)



(1-10)



## 【0118】

これら一般式(1)で表されるビスフェノール化合物は、従来公知の方法により容易に合成することができる。

## 【0119】

熱現像感光材料が含有する還元剤は、有機銀塩を還元して銀画像を形成するものである。本発明の還元剤と併用することができる還元剤としては、例えば米国特許3,770,448号、同3,773,512号、同3,593,863号、RD17029号及び29963号、特開平11-119372号、特開2002-62616号等に記載されている。

## 【0120】

前記一般式(1)で表される化合物を初めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。

## 【0121】

## (画像の色調)

次に、熱現像感光材料を熱現像処理して得られる画像の色調について述べる。

## 【0 1 2 2】

従来のレントゲン写真フィルムのような医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、判読者にとって、よりの確な診断観察結果が得易いと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であることを言う。一方、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であると言われているが、より厳密な定量的な議論が出来るように、以下、国際照明委員会 (C I E) の推奨する表現法に基づき説明する。

## 【0 1 2 3】

色調に関する用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度  $D_{min}$  及び光学濃度  $D = 1.0$  における色相角  $h a b$  により表現できる。即ち、色相角  $h a b$  は、国際照明委員会 (C I E) が 1976 年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度を持つ色空間である  $L^* a^* b^*$  色空間の色座標  $a^*$ 、 $b^*$  を用いて次の式によって求める。

## 【0 1 2 4】

$$h a b = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

上記色相角に基づく表現法により検討した結果、本発明の熱現像感光材料の現像後の色調は、色相角  $h a b$  の範囲が  $180^\circ < h a b < 270^\circ$  であることが好ましく、更に好ましくは  $200^\circ < h a b < 270^\circ$ 、最も好ましくは  $220^\circ < h a b < 260^\circ$  であることが判った。このことは、特開 2 0 0 2 - 6 4 6 3 号に開示されている。

## 【0 1 2 5】

尚、従来、光学濃度 1.0 付近での C I E 1976 ( $L^* u^* v^*$ ) 色空間又は ( $L^* a^* b^*$ ) 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  を特定の数値に調整することにより、見た目の色調が好ましい診断画像が得られることが知られており、例えば特開 2 0 0 0 - 2 9 1 6 4 号に記載されている。

## 【0 1 2 6】

しかしながら、本発明の熱現像感光材料について更に鋭意検討の結果、C I E

1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間又は ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間において横軸を  $u^*$  又は  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  又は  $b^*$  としたグラフ上に、様々な写真濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし、線形回帰直線を作成した際に、その線形回帰直線を特定の範囲に調整することにより、従来の湿式の銀塩感光材料同等以上の診断性を持つことを見い出した。以下に好ましい条件範囲について述べる。

#### 【0127】

①熱現像感光材料を熱現像処理後に得られた銀画像の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*u^*v^*$ ) 色空間の横軸を  $u^*$ 、縦軸を  $v^*$  とする 2 次元座標に、上記各光学濃度での  $u^*$ 、 $v^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定)  $R^2$  が 0.998～1.000 であることが好ましい。

#### 【0128】

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $v^*$  値が  $-5 \sim 5$  であること、かつ傾き ( $v^*/u^*$ ) が 0.7～2.5 であることが好ましい。

②又、当該熱現像感光材料の光学濃度 0.5、1.0、1.5 及び最低光学濃度の各濃度を測定し、CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ) 色空間の横軸を  $a^*$ 、縦軸を  $b^*$  とする 2 次元座標に、上記各光学濃度での  $a^*$ 、 $b^*$  を配置し作成した線形回帰直線の決定係数 (重決定)  $R^2$  が 0.998～1.000 であることが好ましい。

#### 【0129】

更に、当該線形回帰直線の縦軸との交点の  $b^*$  値が  $-5 \sim 5$  であること、かつ傾き ( $b^*/a^*$ ) が 0.7～2.5 であることが好ましい。

#### 【0130】

尚、次に、上述の線形回帰直線の作成法、則ち CIE 1976 色空間における  $u^*$ 、 $v^*$  及び  $a^*$ 、 $b^*$  の測定法の一例を説明する。

#### 【0131】

熱現像装置を用いて未露光部、及び光学濃度 0.5、1.0、1.5 を含む 4 段のウェッジ試料を作製する。このようにして作製した、それぞれのウェッジ濃度部を分光色彩計 (ミノルタ社製: CM-3600d 等) で測定し、 $u^*$ 、 $v^*$  又

は  $a^*$ 、 $b^*$  を算出する。その際の測定条件は光源として F7 光源、視野角を 10 度として透過測定モードで測定を行う。横軸を  $u^*$  又は  $a^*$ 、縦軸を  $v^*$  又は  $b^*$  としたグラフ上に測定した  $u^*$ 、 $v^*$  又は  $a^*$ 、 $b^*$  をプロットし線形回帰直線を求め、決定係数（重決定） $R^2$ 、切片及び傾きを求める。

#### 【0132】

次に、上記のような特徴を持つ線形回帰直線を得るための具体的な方法について説明する。

#### 【0133】

本発明においては、下記の調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において、直接的及び間接的に関与する化合物等の添加量の調整により、現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。例えば、現像銀形状をデンドライト状にすると青味を帯びる方向になり、フィラメント状にすると黄色味を帯びる方向になる。即ち、このような現像銀形状の性向を考慮して調整できる。

#### 【0134】

従来、調色剤としてはフタラジノン又はフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類が一般的に使用されている。好適な調色剤の例は、RD17029号、米国特許4,123,282号、同3,994,732号、同3,846,136号、同4,021,249号等の開示されている。

#### 【0135】

このような調色剤の他に、特開平11-288057号、EP1134611A2号等の開示されているカップラー及び、以下で詳述するロイコ染料を使用して色調を調整することもできる。特に、色調の微調整のためにロイコ染料を用いることが好ましい。

#### 【0136】

ロイコ染料として好ましくは、約80～200℃の温度で約0.5～30秒間加熱した時に、酸化されて着色形態になる何れの無色又は僅かに着色した化合物でよく、銀イオンにより酸化して色素を形成する何れのロイコ染料を用いることもできる。pH感受性を有し、かつ着色状態に酸化できる化合物は有用である。



## 【0137】

本発明で使用するのに適した代表的なロイコ染料は特に限定されないが、例えばビフェノールロイコ染料、フェノールロイコ染料、インドアリニンロイコ染料、アクリル化アジンロイコ染料、フェノキサジンロイコ染料、フェノジアジンロイコ染料及びフェノチアジンロイコ染料等が挙げられる。又、有用なものは、米国特許3,445,234号、同3,846,136号、同3,994,732号、同4,021,249号、同4,021,250号、同4,022,617号、同4,123,282号、同4,368,247号、同4,461,681号、及び特開昭50-36110号、同59-206831号、特開平5-204087号、同11-231460号、特開2002-169249号、同2002-236334号等の開示されているロイコ染料である。

## 【0138】

所定の色調に調整するために、種々の色のロイコ染料を単独使用又は複数の種類の併用をすることが好ましい。本発明においては高活性な還元剤を使用することに伴って色調が過度に黄色味をおびたり、微粒子のハロゲン化銀を用いることにより特に濃度が2.0以上の高濃度部で画像が過度に赤みをおびることを防止するために、シアン色に発色するロイコ染料を用いるが、色調の微調整のためには更に黄色及びシアン色に発色するロイコ染料を併用するのが好ましい。

## 【0139】

発色濃度は現像銀自身による色調との関係で適切に調整することが好ましい。本発明では、0.01～0.05の反射光学濃度又は0.005～0.03の透過光学濃度を有するように発色させ下記する好ましい色調範囲の画像になるように色調を調整することが好ましい。

## 【0140】

本発明において、特に黄色発色性ロイコ染料として好ましく用いられるのは、酸化されることにより360～450nmの吸光度が増加する前記一般式(YA)で表される色像形成剤である。以下、一般式(YA)の化合物について詳細に説明する。

## 【0141】

一般式 (YA) において、 $R_{11}$  は置換又は無置換のアルキル基を表すが、 $R_{12}$  が水素原子以外の置換基である場合、 $R_{11}$  はアルキル基を表す。該アルキル基としては炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、置換基を有してもよい。

#### 【0142】

具体的にはメチル、エチル、ブチル、オクチル、*i*-プロピル、*t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-ペンチル、*sec*-ブチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等が好ましく、*i*-プロピルよりも立体的に大きな基 (*i*-プロピル、*i*-ノニル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-オクチル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、アダマンチル等) であることが好ましく、その中でも 2 級又は 3 級のアルキル基が好ましく、3 級アルキル基である *t*-ブチル、*t*-オクチル、*t*-ペンチル等が特に好ましい。 $R_{11}$  が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基等が挙げられる。

#### 【0143】

$R_{12}$  は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基又はアシルアミノ基を表す。 $R_{12}$  で表されるアルキル基は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましく、アシルアミノ基は炭素数 1 ~ 30 のアシルアミノ基が好ましい。この内、アルキル基の説明は前記  $R_{11}$  と同様である。

#### 【0144】

$R_{12}$  で表されるアシルアミノ基は、無置換でも置換基を有してもよく、具体的には、アセチルアミノ基、アルコキシアセチルアミノ基、アリールオキシアセチルアミノ基等が挙げられる。 $R_{12}$  として好ましくは、水素原子又は無置換の炭素数 1 ~ 24 のアルキル基であり、具体的にはメチル、*i*-プロピル、*t*-ブチルが挙げられる。又、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  は 2-ヒドロキシフェニルメチル基であることはない。

#### 【0145】

$R_{13}$  は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基とし

ては炭素数 1 ～ 30 のアルキル基が好ましく、アルキル基の説明は前記  $R_{11}$  と同様である。 $R_{13}$  として好ましくは、水素原子又は無置換の炭素数 1 ～ 24 のアルキル基で、具体的にはメチル、i-プロピル、t-ブチル等が挙げられる。又、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  の何れか一方は水素原子であることが好ましい。

#### 【0146】

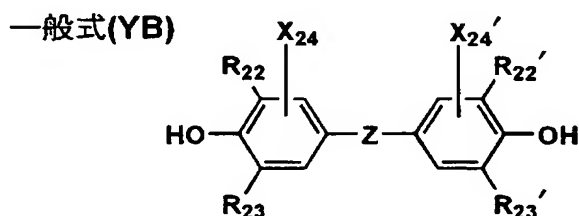
$R_{14}$  はベンゼン環に置換可能な基を表し、例えば前記一般式 (1) における置換基  $R_4$  で説明したのと同様な基である。 $R_{14}$  として好ましいのは、置換又は無置換の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、炭素数 2 ～ 30 のオキシカルボニル基であり、炭素数 1 ～ 24 のアルキル基がより好ましい。アルキル基の置換基としてはアリール基、アミノ基、アルコキシ基、オキシカルボニル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、イミド基、ウレイド基等が挙げられ、アリール基、アミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシ基がより好ましい。これらのアルキル基の置換基は、更にこれらの置換基で置換されてもよい。

#### 【0147】

次に、本発明で好ましく用いられる、下記一般式 (YB) で表されるビスフェノール化合物について説明する。

#### 【0148】

#### 【化5】



#### 【0149】

式中、Z は -S- 又は -C( $R_{21}$ )( $R_{21}'$ )- を表し、 $R_{21}$ 、 $R_{21}'$  は各々、水素原子又は置換基を表す。 $R_{21}$ 、 $R_{21}'$  の表す置換基としては、前記一般式 (1) の  $R_1$  の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。 $R_{21}$ 、 $R_{21}'$  として好ましくは、水素原子又はアルキル基である。

## 【0150】

R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>22'</sub> 及び R<sub>23'</sub> は、各々置換基を表すが、置換基としては一般式(1)における R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0151】

R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>22'</sub> 及び R<sub>23'</sub> として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基であるが、アルキル基が更に好ましい。アルキル基上の置換基としては、一般式(1)における置換基の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0152】

R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>22'</sub> 及び R<sub>23'</sub> として更に好ましくは、t-ブチル、t-ペンチル、t-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等の3級アルキル基である。

## 【0153】

R<sub>24</sub>及びR<sub>24'</sub> は各々、水素原子又は置換基を表すが、置換基としては、一般式(1)における R<sub>4</sub>の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

## 【0154】

一般式(YA)及び(YB)で表される化合物としては、例えば特開2002-169249号の段落「0032」～「0038」記載の化合物(II-1)～(II-40)、EP1,211,093号の段落「0026」記載の化合物(ITS-1)～(ITS-12)を挙げることができる。

## 【0155】

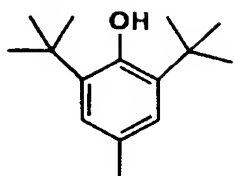
以下に、一般式(YA)及び(YB)で表されるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

## 【0156】

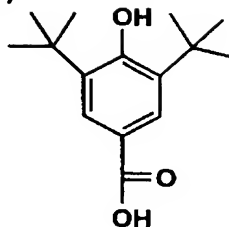


## 【化 7】

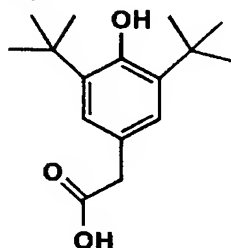
(YA-11)



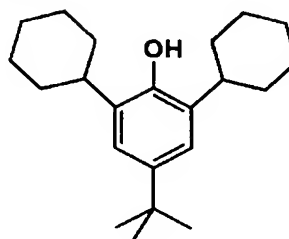
(YA-12)



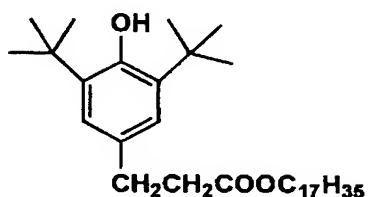
(YA-13)



(YA-14)



(YA-15)



## 【0158】

一般式 (YA) の化合物 (ヒンダードフェノール化合物、一般式 (YB) の化合物も含まれる) の添加量は、通常、銀 1 モル当たり 0.00001～0.01 モルであり、好ましくは 0.0005～0.01 モル、より好ましくは 0.001～0.008 モルである。

## 【0159】

(シアン発色性ロイコ染料)

次に、シアン発色性ロイコ染料について説明する。本発明において、特にシアン発色性染料として好ましく用いられるのは、酸化されることにより 600～700 nm の吸光度が増加する色像形成剤であり、特開昭 59-206831 号 (特に  $\lambda_{max}$  が 600～700 nm の範囲内にある化合物)、特開平 5-204087 号の一般式 (I)～一般式 (IV) の化合物 (具体的には段落「0032」

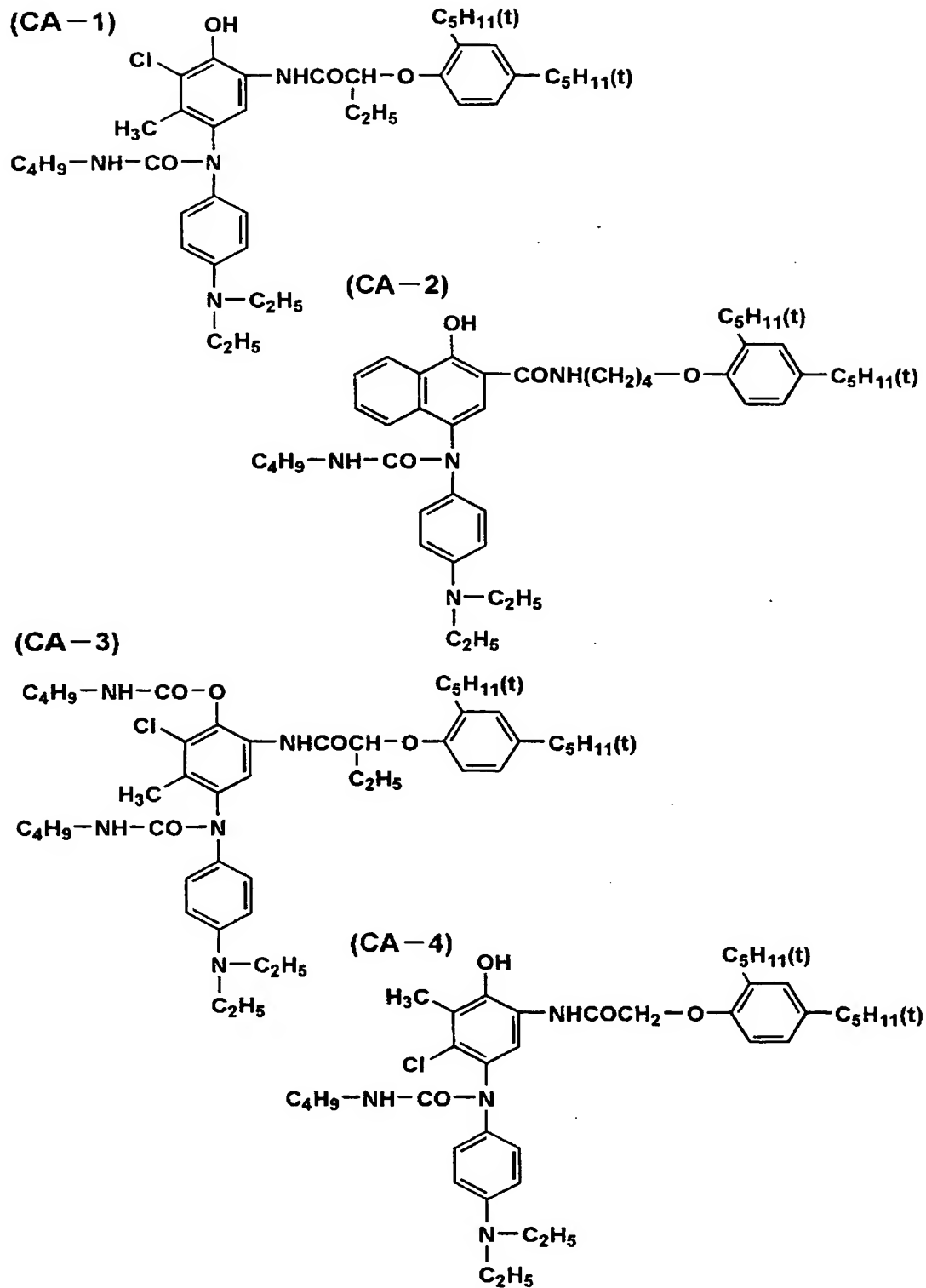
～「0 0 3 7」に記載の（1）～（1 8）の化合物）及び特開平 1 1 - 2 3 1 4  
6 0 号の一般式 4 ～一般式 7 の化合物（具体的には段落「0 1 0 5」に記載され  
る No. 1 ～No. 7 9 の化合物）である。

**【0 1 6 0】**

下記にシアン発色性ロイコ染料（C A）の具体例を示すが、これらに限定され  
るものではない。

**【0 1 6 1】**

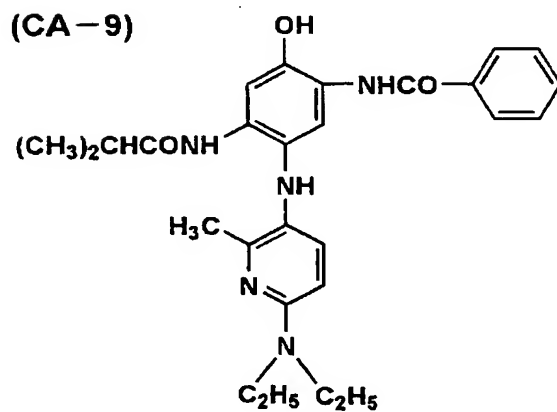
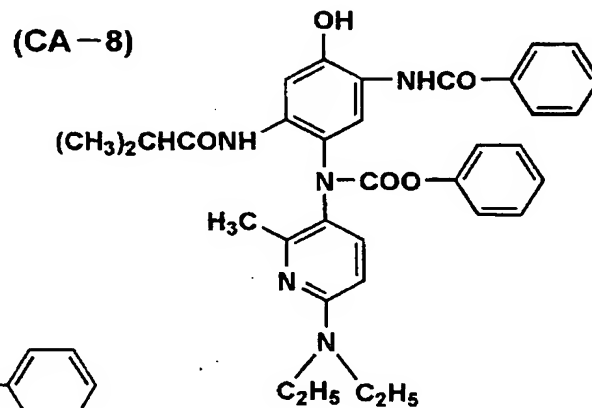
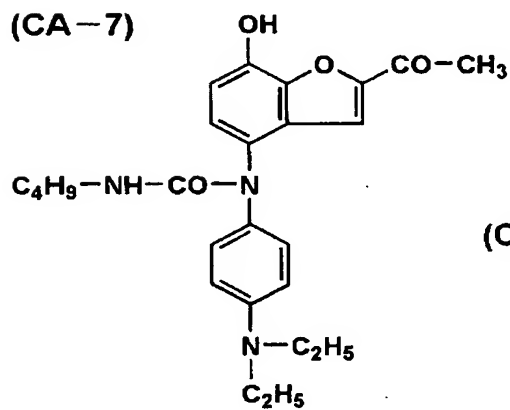
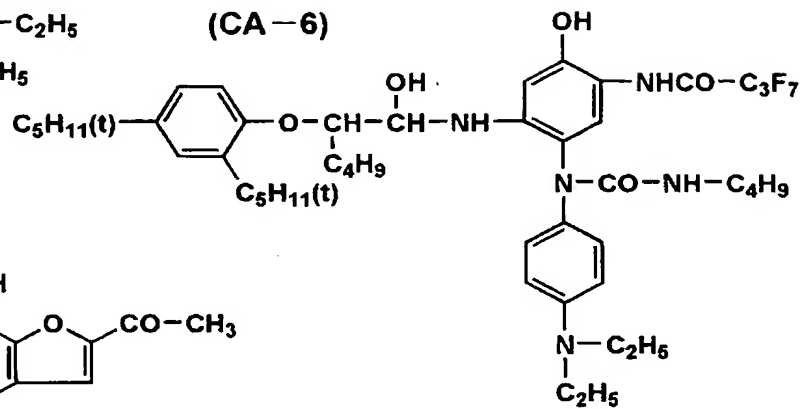
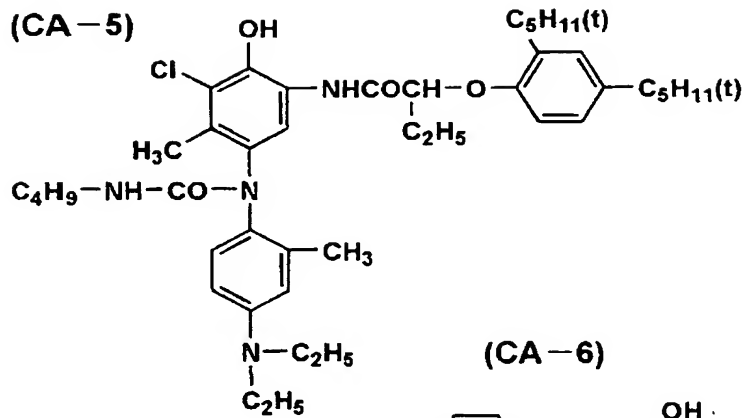
【化 8】



【0162】

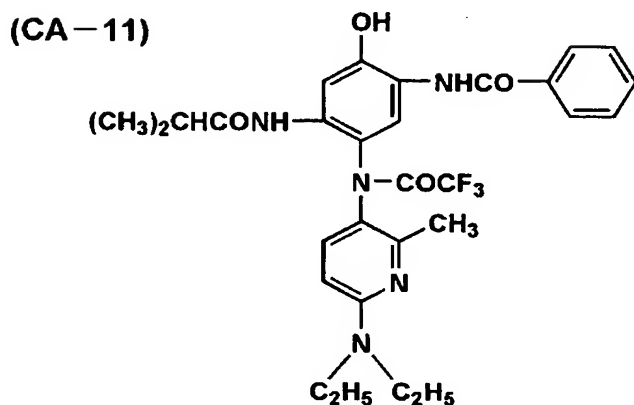
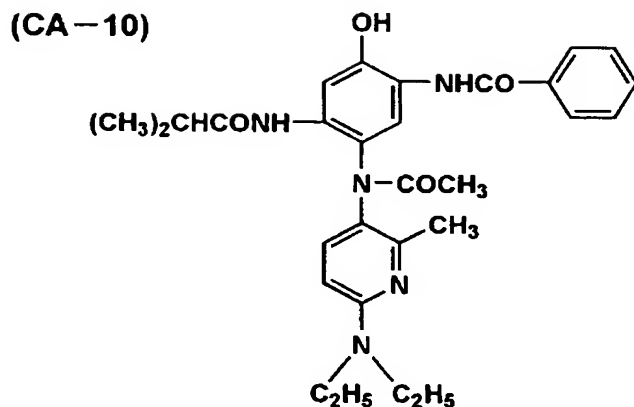


【化 9】



【0163】

## 【化10】



## 【0164】

シアン発色性ロイコ染料の添加量は、通常0.00001～0.05モル／Ag 1モルであり、好ましくは0.0005～0.02モル／Ag 1モル、より好ましくは0.001～0.01モル／Ag 1モルである。

## 【0165】

一般式(YA)、(YB)で表される化合物及びシアン発色性ロイコ染料の添加方法としては、一般式(1)で表される還元剤の添加方法と同様な方法で添加することができ、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態等、任意の方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてよい。

## 【0166】

一般式(A)、一般式(YA)、(YB)の化合物及びシアン発色性ロイコ染料は、有機銀塩を含有する画像形成層に含有させることが好ましいが、一方を画

像形成層に、他方を該画像形成層に隣接する非画像形成層に含有させてもよく、両者を非画像形成層に含有させてもよい。又、画像形成層が複数層で構成されている場合には、それぞれ別層に含有させてもよい。

#### 【0167】

本発明の熱現像感光材料には、現像促進剤として特開 2000-267222 号に記載の式 (A) で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

#### 【0168】

(バインダー)

熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、特開 2001-330918 号の段落「0069」に記載のものが挙げられる。これらの内、本発明の熱現像感光材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましくはポリビニルブチラールである。これらについては詳しく後述する。

#### 【0169】

又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。尚、必要に応じて、上記のバインダーは 2 種以上を組み合わせ用い得る。

#### 【0170】

バインダーには  $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-N^+(R)_3$  ( $M$  は水素原子、又はアルカリ金属塩基、 $R$  は炭化水素基を表す)、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$  等から選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合又は付加反応で導入したものを採用することが好ましく、特に  $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、が好ましい。この様な極性基の量は、 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-8}$  モル/g であり、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/g である。

#### 【0171】

この様なバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いら

れる。効果的な範囲は当業者が容易に決定し得る。例えば、画像形成層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は15:1~1:2(質量比)が好ましく、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。即ち、画像形成層のバインダー量が1.5~6 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、更に好ましくは1.7~5 g/m<sup>2</sup>である。1.5 g/m<sup>2</sup>未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

#### 【0172】

本発明で用いるバインダーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、70~105℃であることが好ましい。T<sub>g</sub>は示差走査熱量計で測定して求めることができ、ベースラインと吸熱ピークの傾きとの交点をT<sub>g</sub>とする。本発明におけるT<sub>g</sub>は、ブランドラップ等による「重合体ハンドブック」III-139~179頁(1966年、ワイリーアンドサン社版)に記載の方法で求めたものである。

#### 【0173】

バインダーが共重合体樹脂である場合のT<sub>g</sub>は下記の式で求められる。

$$T_g(\text{共重合体})(^\circ\text{C}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \dots + v_n T_{gn}$$

式中、v<sub>1</sub>、v<sub>2</sub>...v<sub>n</sub>は共重合体中の単量体の質量分率を表し、T<sub>g1</sub>、T<sub>g2</sub>...T<sub>gn</sub>は共重合体中の各単量体から得られる単一重合体のT<sub>g</sub>(℃)を表す。上式に従って計算されたT<sub>g</sub>の精度は±5℃である。

#### 【0174】

T<sub>g</sub>が70~105℃のバインダーを用いると、画像形成において十分な最高濃度が得ることができ好ましい。

#### 【0175】

本発明のバインダーとしては、T<sub>g</sub>が70~105℃、数平均分子量が1,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000、重合度が約50~1,000程度のものである。又、エチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体又は共重合体については、特開2001-330918号の段落番号「0069」に記載のものが挙げられる。

#### 【0176】

これらの内、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メ

タクリル酸アリールエステル類、スチレン類等が挙げられる。この様な高分子化合物の中でも、アセタール基を持つ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基を持つ高分子化合物でも、アセトアセタール構造を持つポリビニルアセタールであることがより好ましく、例えば米国特許 2, 3 5 8, 8 3 6 号、同 3, 0 0 3, 8 7 9 号、同 2, 8 2 8, 2 0 4 号、英国特許 7 7 1, 1 5 5 号等に示されるポリビニルアセタールを挙げることができる。

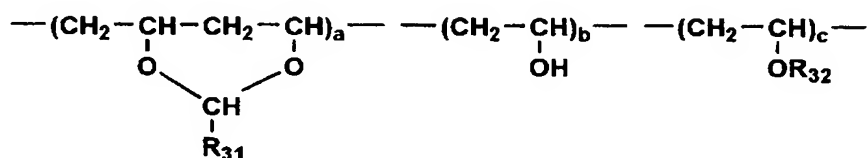
【0 1 7 7】

アセタール基を持つ高分子化合物としては、下記一般式（V）で表される化合物が、特に好ましい。

【0 1 7 8】

【化 1 1】

### 一般式(V)



【0 1 7 9】

式中、R<sub>31</sub>は置換もしくは無置換アルキル基、又は置換もしくは無置換アリール基を表すが、好ましくはアリール基以外の基である。R<sub>32</sub>は置換もしくは無置換アルキル基、置換もしくは無置換アリール基、-COR<sub>33</sub>又は-CONHR<sub>33</sub>を表す。R<sub>33</sub>はR<sub>31</sub>と同義である。

【0 1 8 0】

R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>で表される無置換アルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、特に好ましくは炭素数1～6である。これらは直鎖であっても分岐していてもよく、好ましくは直鎖のアルキル基が好ましい。このような無置換アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、アミル、t-ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプシル、オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデ

シル、オクタデシル等の基が挙げられるが、特に好ましくはメチルもしくはプロピル基である。

#### 【0181】

無置換アリール基としては炭素数6～20のものが好ましく、例えばフェニル、ナフチル基等が挙げられる。

#### 【0182】

上記のアルキル基、アリール基に置換可能な基としては、アルキル基（メチル、プロピル、*t*-アミル、*t*-オクチル、ノニル、ドデシル等）、アリール基（フェニル等）、ニトロ基、ヒドロキシル基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ等）、アリールオキシ基（フェノキシ等）、アシルオキシ基（アセトキシ等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ等）、スルホンアミド基（メタンスルホンアミド等）、スルファモイル基（メチルスルファモイル等）、ハロゲン原子（弗素、塩素、臭素等）、カルボキシル基、カルバモイル基（メチルカルバモイル等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル等）、スルホニル基（メチルスルホニル等）等が挙げられる。これら置換基が二つ以上ある時は同じでも異なってもよい。置換アルキル基の総炭素数は1～20が好ましく、置換アリール基の総炭素数は6～20が好ましい。

#### 【0183】

$R_{32}$ としては、 $-COR_{33}$ （ $R_{33}$ はアルキル基又はアリール基）、 $-CONHR_{33}$ （ $R_{33}$ はアリール基）が好ましい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は各々、繰返し単位の質量をモル%で示した値であり、 $a$ は40～86モル%、 $b$ は0～30モル%、 $c$ は0～60モル%の範囲で、 $a+b+c=100$ モル%となる数を表し、特に好ましくは、 $a$ が50～86モル%、 $b$ が5～25モル%、 $c$ が0～40モル%の範囲である。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の各組成比を持つ各繰返し単位は、それぞれ同一のもののみで構成されても、異なるもので構成されてもよい。

#### 【0184】

上記一般式（V）で表される高分子化合物は、「酢酸ビニル樹脂」桜田一郎編（高分子化学刊行会，1962年）等に記載の一般的な合成方法で合成することができる。

## 【0185】

本発明で用いることのできるポリウレタン樹脂としては、構造がポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタン等公知のものが使用できる。又、ポリウレタン分子末端に少なくとも1個ずつ、合計2個以上のヒドロキシル基を有することが好ましい。ヒドロキシル基は、硬化剤であるポリイソシアネートと架橋して3次元の網状構造を形成するので、分子中に多数含むほど好ましい。特に、ヒドロキシル基が分子末端にある方が、硬化剤との反応性が高いので好ましい。ポリウレタンは、分子末端にヒドロキシル基を3個以上有することが好ましく、4個以上有することが特に好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合は、 $T_g$ が70～105℃、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.5～100N/mm<sup>2</sup>が好ましい。

## 【0186】

これらの高分子化合物（ポリマー）は単独で用いてもよいし、2種類以上をブレンドして用いてもよい。

## 【0187】

本発明の画像形成層には上記ポリマーを主バインダーとして用いる。ここで言う主バインダーとは、「画像形成層の全バインダーの50質量%以上を上記ポリマーが占めている状態」をいう。従って、全バインダーの50質量%未満の範囲で他のポリマーをブレンドして用いてもよい。これらのポリマーとしては、本発明のポリマーが可溶となる溶媒であれば特に制限はない。より好ましくは、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

## 【0188】

画像形成層に有機性ゲル化剤を含有せしめてもよい。尚、ここで言う有機性ゲル化剤とは、例えば多価アルコール類のように、有機液体に添加することにより、その系に降伏値を付与し、系の流動性を消失あるいは低下させる機能を有する化合物を言う。

## 【0189】

画像形成層用塗布液が水性分散されたポリマーラテックスを含有するのも好ましい態様である。この場合、画像形成層用塗布液中の全バインダーの 5 0 質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましい。又、画像形成層がポリマーラテックスを含有する場合、画像形成層中の全バインダーの 5 0 質量%以上がポリマーラテックスであることが好ましく、更に好ましくは 7 0 質量%以上である。

#### 【0 1 9 0】

ポリマーラテックスとは、水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したもの等、何れでもよい。分散粒子の平均粒径は 1 ~ 5 0 , 0 0 0 nm が好ましく、より好ましくは 5 ~ 1 , 0 0 0 nm 程度の範囲である。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。

#### 【0 1 9 1】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックス以外、所謂コア／シェル型のラテックスでもよい。この場合、コアとシェルは T g を変えると好ましい場合がある。本発明に係るポリマーラテックスの最低造膜温度 (M F T) は、- 3 0 ~ 9 0 °C であることが好ましく、更に好ましくは 0 ~ 7 0 °C 程度である。又、最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。

#### 【0 1 9 2】

上記造膜助剤は可塑剤とも呼ばれ、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常、有機溶媒）であり、例えば「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行、1 9 7 0）」に記載されている。

#### 【0 1 9 3】

ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、



塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、又はこれらの共重合体等がある。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、又、架橋されたポリマーでもよい。又、ポリマーとしては、単一のモノマーが重合した所謂ホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合は、ランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は、数平均分子量で、通常、5,000～1,000,000、好ましくは10,000～100,000程度である。分子量が小さすぎるものは感光層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く、共に好ましくない。

#### 【0194】

ポリマーラテックスは、25℃・60%RH（相対湿度）での平衡含水率が0.01～2質量%以下のものが好ましく、更に好ましくは、0.01～1質量%のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14，高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）」等を参考にすることができる。

#### 【0195】

ポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／スチレン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／アクリル酸コポリマー、スチレン／ブタジエン／ジビニルベンゼン／メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート／塩化ビニル／アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン／エチルアクリレート／アクリロニトリル／メタクリル酸コポリマー等の各ラテックスが挙げられる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレート又はメタクリレート成分の如きカルボン酸成分を0.1～10質量%程度含有するものが好ましい。

#### 【0196】

更に、必要に応じて全バインダーの50質量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキ

シメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は前記感光層の全バインダーの30質量%以下が好ましい。

#### 【0197】

画像形成層用塗布液の調製において、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスの添加の順序については、何れを先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくはポリマーラテックスが後である。

#### 【0198】

更に、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、更には還元剤が混合されていることが好ましい。又、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低すぎると塗布面状が損なわれ、高すぎるとカブリが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30～65℃で上記時間経時されることが好ましい。更には、35～60℃で経時されることが好ましく、特に35～55℃での経時が好ましい。この様に温度を維持するには、塗布液の調液槽等を保温すればよい。

#### 【0199】

画像形成層用塗布液の塗布は、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好ましく、更に好ましくは、混合した後、60分～12時間経過させることであり、特に好ましくは、120分～10時間経過した塗布液を用いることである。

#### 【0200】

ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後を言う。

#### 【0201】

架橋剤を上記バインダーに対し用いることにより、膜付きが良くなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。

#### 【0202】

用いられる架橋剤としては、従来、写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば特開昭50-96216号に記載されるアルデヒド系、エポキ

シ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤が用いられるが、好ましくは、以下に示すイソシアネート系、シラン化合物系、エポキシ系化合物又は酸無水物である。

#### 【0203】

イソシアネート系架橋剤は、イソシアネート基を少なくとも2個有しているイソシアネート類及びその付加体（アダクト体）であり、更に具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ビフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と2価又は3価のポリアルコール類との付加体等が挙げられる。具体例として、特開昭56-5535号の10～12頁に記載されるイソシアネート化合物を利用することができる。

#### 【0204】

尚、イソシアネートとポリアルコールの付加体は、特に層間接着を良くし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるイソシアネートは、熱現像感光材料のどの部分に置かれてもよい。例えば支持体中（特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる）感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層又は2層以上に添加することができる。

#### 【0205】

又、本発明に使用可能なチオイソシアネート系架橋剤としては、上記のイソシアネート類に対応するチオイソシアネート構造を有する化合物も有用である。

#### 【0206】

上記架橋剤の使用量は、銀1モルに対して、通常、0.001～2モル、好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

#### 【0207】

本発明において含有させることができるイソシアネート化合物及びチオイソシ

アネート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、当該官能基を 1 個のみ有する化合物であっても良い結果が得られる。

#### 【0208】

シラン化合物の例としては、特開 2001-264930 号に開示されている一般式 (1) ～一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

#### 【0209】

又、架橋剤として使用できるエポキシ化合物としては、エポキシ基を 1 個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。又、エポキシ化合物はモノマー、オリゴマー、ポリマー等の何れであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常 1 ～ 10 個程度、好ましくは 2 ～ 4 個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーの何れであってもよく、その数平均分子量  $M_n$  の特に好ましい範囲は 2,000 ～ 20,000 程度である。

#### 【0210】

本発明に用いられる酸無水物は、下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも 1 個有する化合物である。この様な酸無水基を 1 個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はない。

#### 【0211】



上記のエポキシ化合物や酸無水物は、1 種のみを用いても 2 種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/ $m^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル/ $m^2$  の範囲である。このエポキシ化合物や酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の 1 層又は 2 層以上に添加することができる。

#### 【0212】

(省銀化剤)

本発明では、省銀化剤を使用することにより、本発明の効果を更に高めること

ができる。本発明に使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物を言う。この銀を低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度を言う。

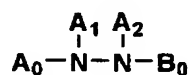
## 【0213】

省銀化剤としては、下記一般式(H)で表されるヒドラジン誘導体化合物、下記一般式(G)で表されるビニル化合物、及び下記一般式(P)で表される4級オニウム化合物、シラン化合物が好ましい例として挙げられる。

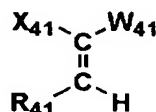
## 【0214】

## 【化12】

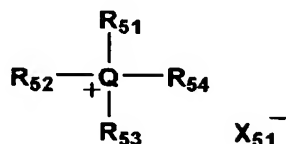
## 一般式(H)



## 一般式(G)



## 一般式(P)



## 【0215】

式中、 $A_0$ は、それぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基又は $-G_0-D_0$ 基を、 $B_0$ はブロッキング基を表し、 $A_1$ 及び $A_2$ は、共に水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基又はオキザリル基を表す。ここで、 $G_0$ は $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NG_1D_1)-$

、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-P(O)(G_1D_1)-$ を表し、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-N(D_1)-$ を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じでも異なってもよい。 $D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。好ましい $D_0$ としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

#### 【0216】

$A_0$ で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数1～30のものであり、特に炭素数1～20の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、*t*-ブチル、オクチル、シクロヘキシル、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基（アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等）で置換されてもよい。

#### 【0217】

$A_0$ で表される芳香族基は、単環又は縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環又はナフタレン環が挙げられ、 $A_0$ で表される複素環基としては、単環又は縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。 $A_0$ の芳香族基、複素環基及び $-G_0-D_0$ 基は置換基を有していてもよい。 $A_0$ として、特に好ましいものはアリール基及び $-G_0-D_0$ 基である。

#### 【0218】

又、 $A_0$ は耐拡散基又はハロゲン化銀吸着基を、少なくとも一つ含むことが好ましい。耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、該バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であるこ

とが好ましい。

#### 【0219】

ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカプト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカプト複素環基又は特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

#### 【0220】

$B_0$ はブロッキング基を表し、好ましくは $-G_0-D_0$ 基であり、 $G_0$ は $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CS-$ 、 $-C(=NG_1D_1)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-P(O)(G_1D_1)-$ を表す。好ましい $G_0$ としては $-CO-$ 、 $-COCO-$ 基が挙げられ、 $G_1$ は単なる結合手、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-N(D_1)-$ を表し、 $D_1$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基又は水素原子を表し、分子内に複数の $D_1$ が存在する場合、それらは同じでも異なってもよい。

#### 【0221】

$D_0$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい $D_0$ としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

#### 【0222】

$A_1$ 及び $A_2$ は、共に水素原子、又は一方が水素原子で他方はアシル基（アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等）、スルホニル基（メタンスルホニル、トルエンスルホニル等）、又はオキザリル基（エトキザリル等）を表す。

#### 【0223】

これら一般式(H)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。例えば米国特許5,464,738号、同5,496,695号を参考にして合成できる。

#### 【0224】

その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号明細書カラム11~20に記載の化合物H-1~H-29、米国特許第5,464,738号明細書カラム9~11に記載の化合物1~12、特開2001-27790の「0042」~「0052」に記載の化合物H-1-

1～H-1-28、H-2-1～H-2-9、H-3-1～H-3-12、H-4-1～H-4-21、H-5-1～H-5-5があげられる。これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0225】

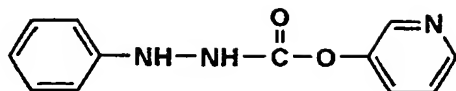
以下に、好ましく使用されるヒドラジン誘導体の代表例を示すが、これらの化合物に限定されない。

【0226】

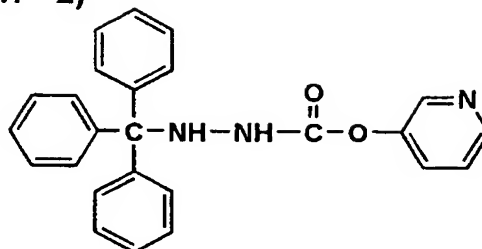


## 【化 13】

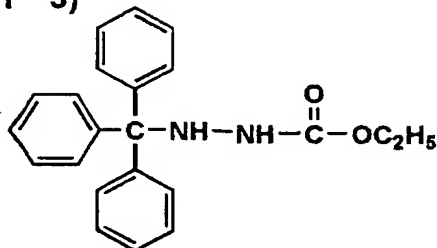
(H-1)



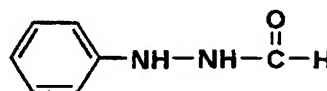
(H-2)



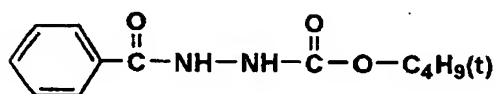
(H-3)



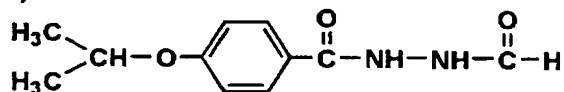
(H-4)



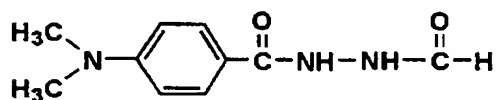
(H-5)



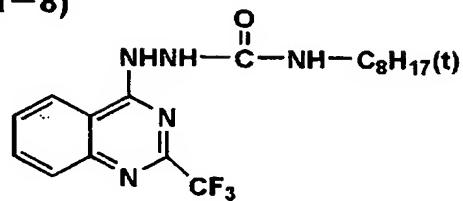
(H-6)



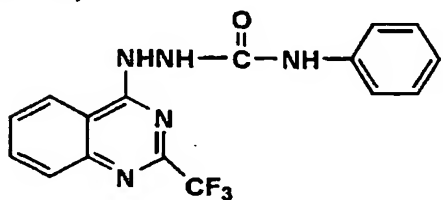
(H-7)



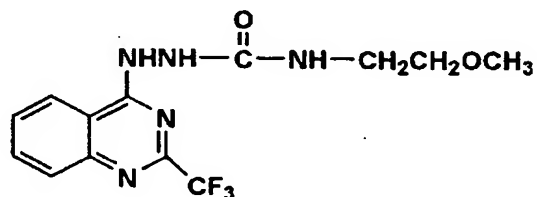
(H-8)



(H-9)



(H-10)



## 【0227】

一般式 (G) で表されるビニル化合物について説明する。一般式 (G) において、 $X_{41}$  と  $R_{41}$  はシスの形で表示してあるが、 $X_{41}$  と  $R_{41}$  がトランスの形も一般

式 (G) に含まれる。このことは化合物例の構造表示においても同様である。

#### 【0228】

式中、 $X_{41}$  は電子吸引性基を表し、 $W_{41}$  は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

#### 【0229】

$R_{41}$  はハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機塩（ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等）、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基（ピロリジノ等）、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、複素環基（5～6員の含窒素複素環、例えばベンゾトリアゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル等）、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。

#### 【0230】

$X_{41}$  と  $W_{41}$ 、 $X_{41}$  と  $R_{41}$  は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 $X_{41}$  と  $W_{41}$  が形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペントンジオン、 $\beta$ -ケトラクトン、 $\beta$ -ケトラクタム等が挙げられる。

#### 【0231】

$X_{41}$  が表す電子吸引性基とは、置換基定数  $\sigma_p$  が正の値を取り得る置換基のことである。具体的には、置換アルキル基（ハロゲン置換アルキル等）、置換アルケニル基（シアノビニル等）、置換・未置換のアルキニル基（トリフルオロメチ

ルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換の複素環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシル基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基(N-アセチルイミノ等)、N-スルホニルイミノ基(N-メタンスルホニルイミノ等)、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成した複素環状のものも含まれる。 $\sigma_p$  値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

#### 【0232】

W<sub>41</sub>が表すアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、複素環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。W<sub>41</sub>としては  $\sigma_p$  値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

#### 【0233】

上記 R<sub>41</sub>の置換基の内、好ましくはヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキ

シ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機塩、複素環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機塩、複素環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機塩である。

#### 【0 2 3 4】

一般式 (G) の化合物の具体例としては、米国特許 5, 5 4 5, 5 1 5 号のカラム 1 3 ~ 1 4 に記載の化合物 CN-0 1 ~ CN-1 3、米国特許 5, 6 3 5, 3 3 9 号のカラム 1 0 に記載の化合物 HET-0 1 ~ HET-0 2、米国特許 5, 6 5 4, 1 3 0 号のカラム 9 ~ 1 0 に記載の化合物 MA-0 1 ~ MA-0 7 の化合物、米国特許 5, 7 0 5, 3 2 4 号のカラム 9 ~ 1 0 に記載の化合物 IS-0 1 ~ IS-0 4、特開 2 0 0 1-1 2 5 2 2 4 号の段落「0 0 4 3」~「0 0 8 8」に記載の化合物 1-1 ~ 2 1 8-2 等が挙げられる。

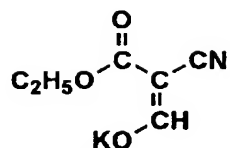
#### 【0 2 3 5】

以下に、本発明に好ましく使用されるビニル化合物例を示すが、これらの化合物に限定されない。

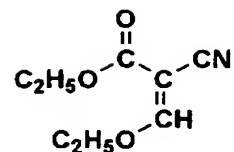
#### 【0 2 3 6】

## 【化 14】

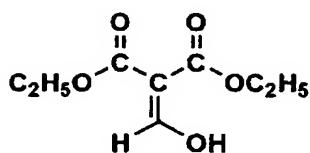
(G-1)



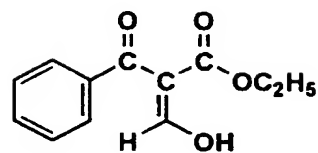
(G-2)



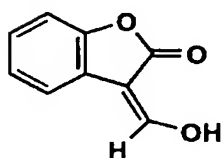
(G-3)



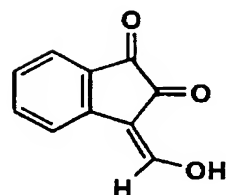
(G-4)



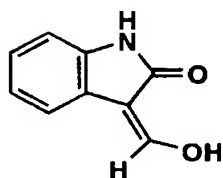
(G-5)



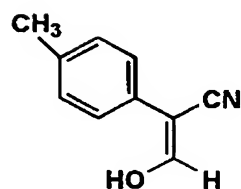
(G-6)



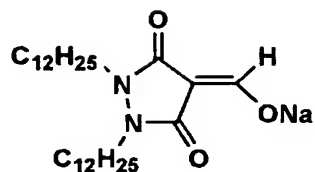
(G-7)



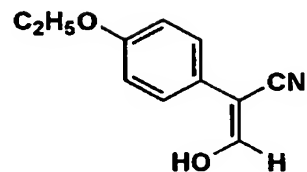
(G-8)



(G-9)



(G-10)



## 【0237】

一般式 (P) で表されるオニウム化合物について説明する。式中、Q は窒素原子又は磷原子を表し、R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>及びR<sub>54</sub>は、各々水素原子又は置換基を

表し、 $X_{51}^-$ はアニオンを表す。尚、 $R_{51} \sim R_{54}$ は互いに連結して環を形成してもよい。

#### 【0238】

$R_{51} \sim R_{54}$ で表される置換基としては、アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（アリル、ブテニル等）、アルキニル基（プロパルギル、ブチニル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、複素環基（ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、ピリジル、フリル、チエニル、テトラヒドロフリル、テトラヒドロチエニル、スルホラニル等）、アミノ基等が挙げられる。

#### 【0239】

$R_{51} \sim R_{54}$ が互いに連結して形成し得る環としては、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、キヌクリジン、ピリジン、ピロール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール等の各環が挙げられる。

#### 【0240】

$R_{51} \sim R_{54}$ で表される基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 及び $R_{54}$ としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

#### 【0241】

$X_{51}^-$ が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

#### 【0242】

上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えばテトラゾリウム化合物はChemical Reviews vol. 55 335～483頁に記載の方法を参考にできる。

#### 【0243】

上記省銀化剤の添加量は、有機銀塩1モルに対し $1 \times 10^{-5} \sim 1$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

**【 0 2 4 4 】**

本発明では、省銀化剤の少なくとも 1 種がシラン化合物であることが好ましい。省銀化剤として用いるシラン化合物としては、特願 2 0 0 1 - 1 9 2 6 9 8 号に記載されるような 1 級又は 2 級アミノ基を 2 個以上有するアルコキシシラン化合物又はその塩であることが好ましい。

**【 0 2 4 5 】**

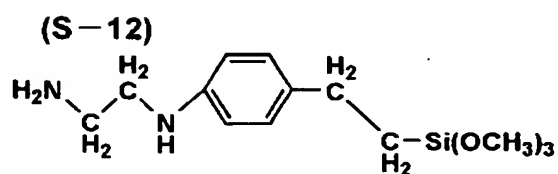
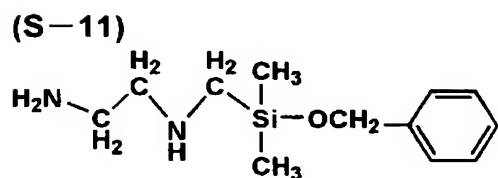
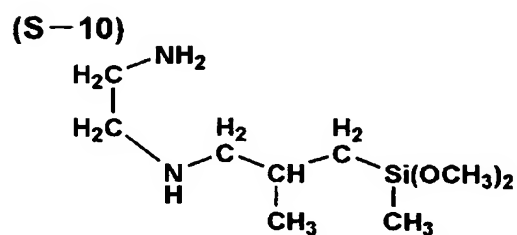
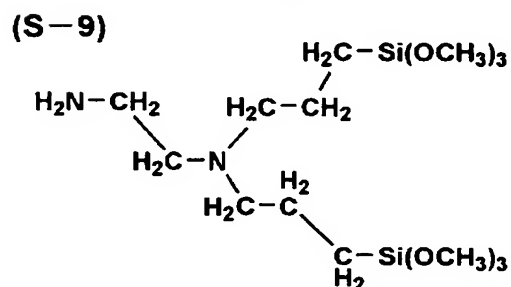
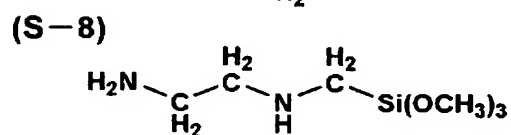
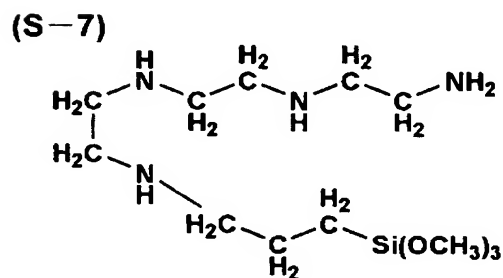
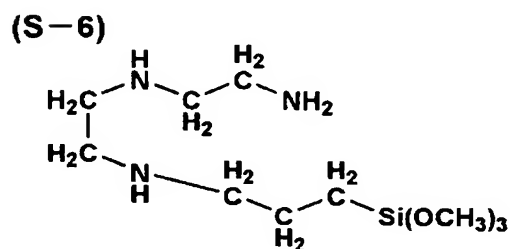
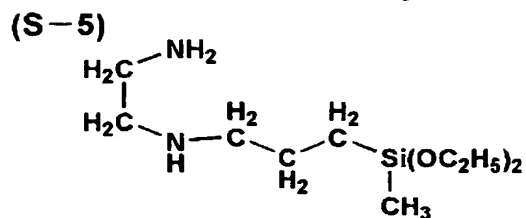
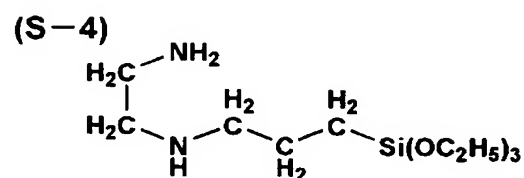
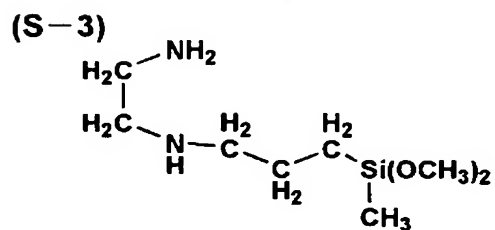
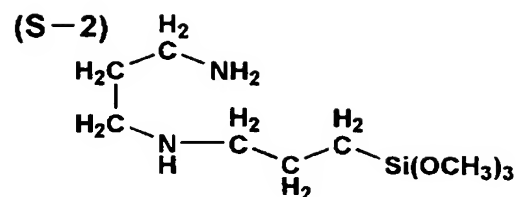
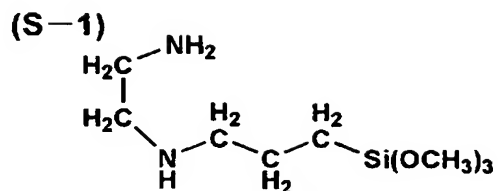
ここで、1 級又は 2 級アミノ基を 2 個以上有するとは、1 級アミノ基のみを 2 個以上、2 級アミノ基のみを 2 個以上、更には 1 級アミノ基と 2 級アミノ基を、それぞれ 1 個以上含むことを意味し、アルコキシシラン化合物の塩とは、アミノ基とオニウム塩を形成し得る無機酸あるいは有機酸とアルコキシシラン化合物との付加物を意味する。

**【 0 2 4 6 】**

この様なアルコキシシラン化合物又はその塩としては、下記に記載するようなものを挙げることができるが、本発明においては、分子内に 1 級又は 2 級アミノ基を 2 個以上有するアルコキシシラン化合物又はその塩であれば、これらの化合物に限定されない。

**【 0 2 4 7 】**

## 【化15】



## 【0248】

これらの化合物において、アルコキシシリルを形成するアルコキシ基としては



、飽和炭化水素から成るアルコキシ基が好ましく、更にはメトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基が、より保存安定性に優れることから好ましい。又、熱現像前の保存条件による感度変動を低減する目的においては、分子内に不飽和炭化水素基を有さない化合物がより好ましい。尚、これらのアルコキシシラン化合物、又はその塩は1種単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0 2 4 9】

又、画像形成層が少なくとも1個以上の1級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とケトン化合物との脱水縮合反応から形成されるシッフ塩基を含有することが好ましい。この様なシッフ塩基を用いることにより、省銀化することができ、かつ熱現像前の保存時条件によらず、低カブリで感度変動も少なく、ガンマも極端に立たない画像が得られる。更に、予め1級アミン部分が封鎖されているため、後述する画像形成層形成塗工液を調製する際にケトン系溶剤を用いる場合には、塗工液調製後の時間経時による感度変動を抑制することができる。

#### 【0 2 5 0】

上記のアルコキシシラン化合物とシッフ塩基を形成するために用いられるケトン化合物としては、特に制限なく用いることができるが、後述する画像形成方法により画像を形成した際に生じる臭気の問題から、沸点が150℃以下のものが好ましく、更には100℃以下のものがより好ましい。

#### 【0 2 5 1】

この様なシッフ塩基としては、下記に示す化合物を挙げることができるが、1個以上の1級アミノ基を有するアルコキシシラン化合物とケトン化合物との脱水縮合反応から形成されるシッフ塩基であれば、これらに限定されない。

#### 【0 2 5 2】

尚、上述の化合物の中で、より省銀化する目的のためには、分子内に1個以上の2級アミノ基を有するシッフ塩基がより好ましい。尚、これらのシッフ塩基は1種単独でも2種以上を組合せて用いてもよい。

#### 【0 2 5 3】

省銀化剤として、アルコキシシラン化合物或いはその塩、又はシッフ塩基を画像形成層中に添加する場合は、銀1モルに対して通常0.00001～0.05モ

ルの範囲で添加するのが好ましい。又、アルコキシシラン化合物或いはその塩と、シフ塩基の両方を画像形成層に添加する場合も同様の範疇となる。

#### 【0254】

しかしながら、上述のアルコキシシラン化合物又はシフ塩基の銀 1 モルに対する添加量が少しでも多くなると、後述する画像形成方法で形成された未露光部の画像濃度が高くなる場合がある。そこで、添加するアルコキシシラン化合物又はシフ塩基の銀 1 モルに対する添加量の依存性を緩和する目的で、更に、画像形成層に分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を添加するのが好ましい。イソシアネート化合物としては、前述した架橋剤として使用されるイソシアネート化合物を用いることができる。

#### 【0255】

次に、本発明の熱現像感光材料に用いられるカブリ防止剤及び画像安定化剤について説明する。

#### 【0256】

熱現像感光材料の還元剤としては、主にビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンを持った還元剤が用いられるので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより、還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には、無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物である。

#### 【0257】

従って、これらの機能を有する化合物であれば如何なる化合物でもよいが、複数の原子から成る有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、かつ熱現像感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれば如何なる構造を持った化合物でもよい。又、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、これが還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性を持たせるために、炭素環式又は複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

#### 【0258】

これらの化合物の代表的なものとして、ビイミダゾリル化合物、ヨードニウム

化合物を挙げることができる。

# 【0 2 5 9】

上記のビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物の添加量は 0. 0 0 1 ~ 0. 1 モル/m<sup>2</sup>、好ましくは、0. 0 0 5 ~ 0. 0 5 モル/m<sup>2</sup>の範囲である。尚、当該化合物は、本発明の感光材料の如何なる構成層中にも含有させ得るが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

# 【0 2 6 0】

又、カブリ防止剤及び画像安定化剤として、ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られている。

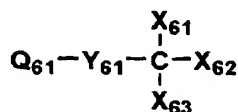
# 【0 2 6 1】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下に挙げる一般式 (S T) の化合物がある。

# 【0 2 6 2】

## 【化 1 6】

## 一般式(ST)



# 【0 2 6 3】

式中、Q<sub>61</sub>はアリール基又は複素環基を表す。X<sub>61</sub>、X<sub>62</sub>及びX<sub>63</sub>は各々、水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基又はアリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。Y<sub>61</sub>は-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表す。

# 【0 2 6 4】

Q<sub>61</sub>で表されるアリール基は、単環又は縮環していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 の単環又は 2 環のアリール基 (フェニル、ナフチル等) であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

# 【0 2 6 5】

Q<sub>61</sub>で表される複素環基は、N、O又はSの少なくとも一つの原子を含む3～10員の飽和もしくは不飽和の複素環基であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。複素環基として好ましくは、縮合環を有してもよい5～6員の不飽和複素環基であり、より好ましくは縮合環を有してもよい5～6員の芳香族複素環基である。更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有してもよい5～6員の芳香族複素環基であり、特に好ましくは窒素原子を1～4原子含む縮合環を有してもよい5～6員の芳香族複素環基である。

#### 【0266】

この様な複素環基における複素環基として好ましくは、特開2002-287299号の段落「0268」に記載のものが挙げられ、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールである。

#### 【0267】

Q<sub>51</sub>で表されるアリール基及び複素環基は、 $-Y_{61}-C(X_{61})(X_{62})(X_{63})$ の他に置換基を有してもよく、該置換基として好ましくは、特開2002-287299号の段落「0269」に記載のものが挙げられ、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

#### 【0268】

X<sub>61</sub>、X<sub>62</sub>及びX<sub>63</sub>は、好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、複素環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原

子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、沃素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

#### 【0 2 6 9】

$Y_{61}$ は $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表すが、好ましくは $-SO_2-$ である。

#### 【0 2 7 0】

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率（質量）で、最大150%以下、更に好ましくは100%以下であることが好ましい。これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例として、特開2002-169249号の段落「0086」～「0087」に記載される化合物（III-1）～（III-23）を挙げることができる。

#### 【0 2 7 1】

（カブリ防止剤）

次に、本発明において好ましく使用されるカブリ防止剤について説明する。このようなカブリ防止剤としては、例えば特開平8-314059号の段落「0012」に記載の化合物例a～j、特開平7-209797号の段落「0028」に記載のチオスルホネートエステルA～K、特開昭55-140833号の14頁から記載の化合物例（1）～（44）、特開2001-13627号の段落「0063」記載の化合物（I-1）～（I-6）、同「0066」記載の（C-1）～（C-3）、特開2002-90937号の段落「0027」記載の化合物（III-1）～（III-108）、ビニルスルホン類及び／又は $\beta$ -ハロスルホン類の化合物として特開平6-208192号の段落「0013」に記載の化合物VS-1～VS-7、化合物HS-1～HS-5、スルホニルベンゾトリアゾール化合物として特開2000-330235号に記載のKS-1～KS-8の化合物、置換されたプロペンニトリル化合物として特表2000-515995号に記載のPR-01～PR-08等を挙げることができる。

#### 【0 2 7 2】

上記カブリ防止剤は、一般に銀1モルに対して少なくとも0.001モル用い

る。通常、その範囲は銀 1 モルに対してカブリ防止剤 0. 0 1 ~ 5 モル、好ましくは 0. 0 2 ~ 0. 6 モルである。

#### 【0 2 7 3】

尚、上記化合物の他に、感光材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許 3, 5 8 9, 9 0 3 号、同 4, 5 4 6, 0 7 5 号、同 4, 4 5 2, 8 8 5 号、特開昭 5 9 - 5 7 2 3 4 号、米国特許 3, 8 7 4, 9 4 6 号、同 4, 7 5 6, 9 9 9 号、特開平 9 - 2 8 8 3 2 8 号、同 9 - 9 0 5 5 0 号等に記載される化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許 5, 0 2 8, 5 2 3 号及び欧州特許 6 0 0, 5 8 7 号、同 6 0 5, 9 8 1 号、同 6 3 1, 1 7 6 号等の開示される化合物が挙げられる。

#### 【0 2 7 4】

本発明に用いる還元剤が芳香族性の水酸基 ( $-OH$ ) を有する場合、特にビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。特に好ましい水素結合性の化合物の具体例としては、例えば特開 2 0 0 2 - 9 0 9 3 7 号の段落「0 0 6 1」~「0 0 6 4」に記載の化合物 (II-1) ~ (II-40) が挙げられる。

#### 【0 2 7 5】

熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、必要に応じて銀の色調を調整する色調剤を、通常、(有機) バインダーマトリックス中に分散した状態で含有することが好ましい。

#### 【0 2 7 6】

本発明に用いられる好適な色調剤の例は、R D 1 7 0 2 9 号、米国特許 4, 1 2 3, 2 8 2 号、同 3, 9 9 4, 7 3 2 号、同 3, 8 4 6, 1 3 6 号及び同 4, 0 2 1, 2 4 9 号に開示されており、例えば以下のものがある。

#### 【0 2 7 7】

イミド類 (スクシンイミド、フタルイミド、ナフタールイミド、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド等) ; メルカプタン類 (3-メルカプト-1, 2

、4-トリアゾール等)；フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(フタラジノン、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン等)；フタラジンとフタル酸類(フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸)の組合せ；フタラジンとマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも一つの化合物との組合せ等。

#### 【0278】

特に好ましい色調剤としては、フタラジノン又はフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組合せである。

#### 【0279】

(弗素系界面活性剤)

本発明では、熱現像処理装置でのフィルム搬送性や環境適性(生体内への蓄積性)を改良するために、前記一般式(SF)で表される弗素系界面活性剤が好ましく用いられる。

#### 【0280】

一般式(SF)において、Rfが表す弗素原子を含有する置換基としては、例えば炭素数1~25のアルキル基(メチル、エチル、ブチル、オクチル、ドデシル、オクタデシル等)又はアルケニル基(プロペニル、ブテニル、ノネニル、ドデセニル等)等が挙げられる。

#### 【0281】

L<sub>1</sub>が表す弗素原子を有しない2価の連結基としては、例えばアルキレン基(メチレン、エチレン、ブチレン等)、アルキレンオキシ基(メチレンオキシ、エチレンオキシ、ブチレンオキシ等)、オキシアルキレン基(オキシメチレン、オキシエチレン、オキシブチレン等)、オキシアルキレンオキシ基(オキシメチレンオキシ、オキシエチレンオキシ、オキシエチレンオキシエチレンオキシ等)、フェニレン基、オキシフェニレン基、フェニレンオキシ基、オキシフェニレンオ

キシ基又は、これらの基を組み合わせた基等が挙げられる。

#### 【0282】

Aはアニオン基又はその塩基を表すが、例えばカルボン酸基又はその塩基（ナトリウム、カリウム及びリチウム塩）、スルホン酸基又はその塩基（ナトリウム、カリウム及びリチウム塩）及び燐酸基又はその塩基（ナトリウム及びカリウム塩）等が挙げられる。

#### 【0283】

Yが表す弗素原子を有しない3又は4価の連結基としては、例えば弗素原子を有しない3又は4価の連結基で炭素原子又は窒素原子を中心にして構成される原子群が挙げられる。n1は0又は1の整数を表すが、1であるのが好ましい。

#### 【0284】

一般式(SF)で表される弗素系界面活性剤は、弗素原子を導入した炭素数1～25のアルキル化合物（トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、パーフロロブチル、パーフロロオクチル及びパーフロロオクタデシル等を有する化合物）及びアルケニル化合物（パーフロロヘキセニル及びパーフロロノネニル等を有する化合物）と、それぞれ弗素原子を導入していない3～6価のアルカノール化合物、水酸基を3～4個有する芳香族化合物又はヘテロ化合物との付加反応や縮合反応によって得られた化合物（一部Rf化されたアルカノール化合物）に、更に硫酸エステル化等によりアニオン基(A)を導入することにより得られる。

#### 【0285】

上記3～6価のアルカノール化合物としては、グリセリン、ペンタエリスリール、2-メチル-2-ヒドロキシメチル1,3-プロパンジオール、2,4-ジヒドロキシ-3-ヒドロキシメチルペンテン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,1,1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパン、2,2-ビス（ブタノール）-3、脂肪族トリオール、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトール等が挙げられる。又、上記水酸基を3～4個有する芳香族化合物及びヘテロ化合物としては、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、2,4,6-トリヒドロキシピリジン等が挙げられる。

#### 【0286】

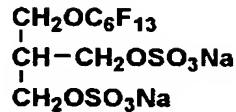


以下に、一般式 (S F) で表される弗素系界面活性剤の好ましい具体的化合物例を示す。

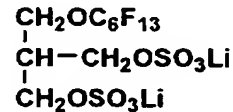
【0287】

【化17】

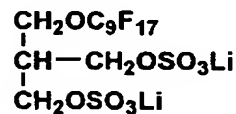
SF-1



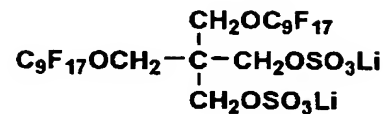
SF-2



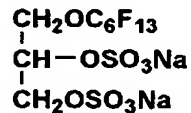
SF-3



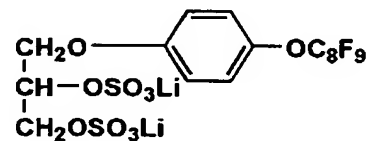
SF-4



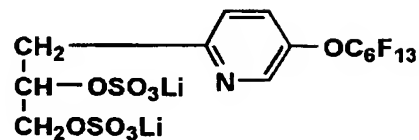
SF-5



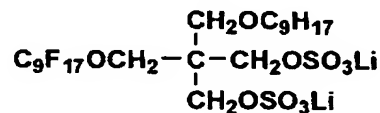
SF-6



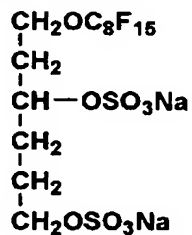
SF-7



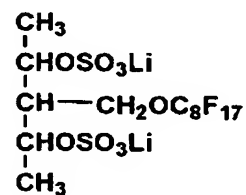
SF-8



SF-9



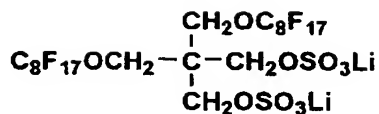
SF-10



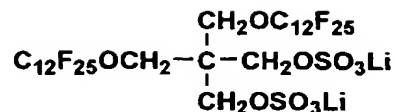
【0288】

## 【化 18】

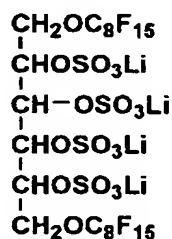
SF-11



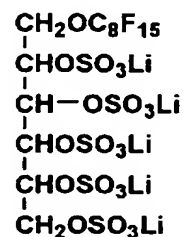
SF-12



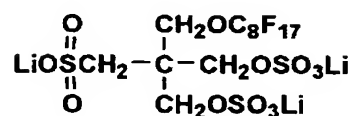
SF-13



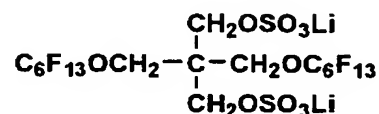
SF-14



SF-15



SF-16



SF-17



SF-18



## 【0289】

これら弗素系界面活性剤を塗布液に添加する方法としては、公知の添加法により添加することができる。即ち、メタノールやエタノール等のアルコール類、メチルエチルケトンやアセトン等のケトン類、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒等に溶解して添加することができる。又、サンドミル分散やジェットミル分散、超音波分散やホモジナイザ分散により  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粒子にして、水や有機溶媒に分散して添加することもできる。微粒子分散技術については多くの技術が開示されているが、これらに準じて分散することができる。

## 【0290】

一般式 (SF) で表される弗素系界面活性剤は、最外層の保護層に添加することが好ましい。その添加量は  $1\text{m}^2$  当たり  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$  モルが好ま

しく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが特に好ましい。前者の範囲未満では帯電特性が得られず、前者の範囲を超えると湿度依存性が大きく、高温下の保存性が劣化する。

#### 【0291】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層を有する側の最表面に含まれるマット剤の平均粒径を $L_e$  ( $\mu m$ )、バックコート層を有する側の最表面に含まれるマット剤の平均粒径を $L_b$  ( $\mu m$ ) とする時 $L_b/L_e$ が $1.5 \sim 10$ であることが好ましい。 $L_b/L_e$ をこの範囲とすることで、熱現像時の濃度ムラを改良することができる。

#### 【0292】

(表面層)

本発明においては、熱現像感光材料の表面層に（画像形成層側、又、支持体を挟み画像形成層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、本発明の目的、又、表面粗さをコントロールする等のために、マット剤として有機又は無機の粉末を用いることが好ましい。用いられる粉末としては、モース硬度が5以上の粉末を用いることが好ましい。

#### 【0293】

粉末としては、公知の無機質粉末や有機質粉末を適宜選択して使用することができる。無機質粉末としては、例えば酸化チタン、窒化硼素、 $SnO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $\alpha-FeOOH$ 、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、ガーネット、マイカ、珪石、窒化珪素、炭化珪素等を挙げることができる。有機質粉末としては、例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、テフロン(R)等の粉末を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、 $SiO_2$ 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $\alpha-FeOOH$ 、 $Cr_2O_3$ 、マイカ等の無機粉末等であり、その中でも、 $SiO_2$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ が好ましく、特に好ましいのは $SiO_2$ である。

#### 【0294】

本発明においては、前記粉末がSi化合物又はAl化合物により表面処理されていることが好ましい。かかる表面処理の為された粉末を用いると最上層の表面

状態を良好にすることができる。前記 Si 又は Al の含有量としては、前記粉末に対して Si が 0.1～10 質量%、Al が 0.1～10 質量%であるのが好ましく、より好ましくは Si が 0.1～5 質量%、Al が 0.1～5 質量%であり、Si が 0.1～2 質量%、Al が 0.1～2 質量%であるのが特に好ましい。又、Si、Al の質量比が  $Si < Al$  であるのがよい。表面処理に関しては特開平 2-83219 号に記載された方法により行うことができる。尚、本発明における粉末の平均粒径とは、球状粉末においてはその平均直径を、針状粉末においてはその平均長軸長を、板状粉末においてはその板状面の最大の対角線の長さの平均値を、それぞれ意味し、電子顕微鏡による測定から容易に求めることができる。

#### 【0295】

上記有機又は無機粉末は、平均粒径が 0.5～10  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、更に好ましくは 1.0～8.0  $\mu\text{m}$  である。

#### 【0296】

感光層側の最外層に含まれる有機又は無機粉末の平均粒径は、通常 0.5～8.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1.0～6.0  $\mu\text{m}$  であり、より好ましくは 2.0～5.0  $\mu\text{m}$  である。添加量は、最外層に用いられるバインダー量（硬化剤についてはバインダー量に含む）に対して、通常 1.0～20 質量%であり、好ましくは 2.0～15 質量%であり、より好ましくは 3.0～10 質量%である。

#### 【0297】

支持体を挟んで感光層側とは反対側の最外層に含まれる有機又は無機粉末の平均粒径は、通常 2.0～15.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 3.0～12.0  $\mu\text{m}$  であり、より好ましくは 4.0～10.0  $\mu\text{m}$  である。添加量は最外層に用いられるバインダー量（硬化剤についてはバインダー量に含む）に対して、通常 0.2～10 質量%であり、好ましくは 0.4～7 質量%であり、より好ましくは 0.6～5 質量%である。

#### 【0298】

又、粉末の粒子サイズ分布の変動係数としては 50% 以下であることが好ましく、更に好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下である。ここ

で、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0 2 9 9】

$$\{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$$

有機又は無機粉末の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前に有機又は無機粉末を噴霧する方法を用いてもよい。又、複数の種類の粉末を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0 3 0 0】

(支持対)

熱現像感光材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（アルミニウム等）等が挙げられるが、情報記録材料としての取扱い上は、可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って、本発明の熱現像感光材料における支持体としては、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム、ポリエチレンナフタレート（P E N）フィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム（T A C）又はポリカーボネート（P C）フィルム等のプラスチックフィルムが好ましく、特に 2 軸延伸した P E T フィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては 5 0 ～ 3 0 0  $\mu$  m 程度、好ましくは 7 0 ～ 1 8 0  $\mu$  m である。

【0 3 0 1】

帯電性を改良するために金属酸化物及び／又は導電性ポリマー等の導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらは何れの層に含有させてもよいが、好ましくはバックング層又は感光性層側の表面保護層、下引層等に含まれる。米国特許 5, 2 4 4, 7 7 3 号のカラム 1 4 ～ 2 0 に記載された導電性化合物等が好ましく用いられる。中でも、本発明では、バックング層側の表面保護層に導電性金属酸化物を含有することが好ましい。このことで、更に本発明の効果（特に熱現像処理時の搬送性）を高められることが判った。

【0 3 0 2】

ここで、導電性金属酸化物とは、結晶性の金属酸化物粒子であり、酸素欠陥を

含むもの及び用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は、一般的に言って導電性が高いので特に好ましく、特に後者はハロゲン化銀乳剤にカブリを与えないので特に好ましい。金属酸化物の例として  $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 等、又はこれらの複合酸化物がよく、特に  $ZnO$ 、 $TiO_2$ 及び  $SnO_2$ が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば  $ZnO$ に対しては  $Al$ 、 $In$ 等の添加、 $SnO_2$ に対しては  $Sb$ 、 $Nb$ 、 $P$ 、ハロゲン元素等の添加、又、 $TiO_2$ に対しては  $Nb$ 、 $Ta$ 等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は 0.01～30モル%の範囲が好ましいが、0.1～10モル%であれば特に好ましい。更に又、微粒子分散性、透明性改良のために、微粒子作製時に珪素化合物を添加してもよい。

#### 【0303】

本発明に用いられる金属酸化物微粒子は導電性を有しており、その体積抵抗率は  $10^7 \Omega \cdot cm$ 以下、特に  $10^5 \Omega \cdot cm$ 以下である。これらの酸化物については特開昭56-143431号、同56-120519号、同58-62647号等に記載されている。更に又、特公昭59-6235号に記載の如く、他の結晶性金属酸化物粒子あるいは繊維状物（酸化チタン等）に上記の金属酸化物を付着させた導電性素材を使用してもよい。

#### 【0304】

利用できる粒子サイズは  $1 \mu m$ 以下が好ましいが、 $0.5 \mu m$ 以下であると分散後の安定性が良く使用し易い。又、光散乱性をできるだけ小さくするために、 $0.3 \mu m$ 以下の導電性粒子を利用すると、透明感光材料を形成することが可能となり大変好ましい。又、導電性金属酸化物が針状あるいは繊維状の場合は、その長さは  $30 \mu m$ 以下で直径が  $1 \mu m$ 以下が好ましく、特に好ましいのは長さが  $10 \mu m$ 以下で直径  $0.3 \mu m$ 以下であり、長さ／直径比が3以上である。尚、 $SnO_2$ としては、石原産業社より市販されており、SNS10M、SN-100P、SN-100D、FSS10M等を用いることができる。

#### 【0305】

本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層である画像形

成層を有している。支持体上に画像形成層のみを形成してもよいが、画像形成層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。例えば、画像形成層の上には保護層が、画像形成層を保護する目的で設けられることが好ましく、又、支持体の反対の面には、感光材料間の、あるいは感光材料ロールにおける「くっつき」を防止するために、バックコート層が設けられる。

#### 【0306】

これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては、画像形成層よりもガラス転位点 ( $T_g$ ) が高く、擦傷や、変形の生じ難いポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーの中から選ばれる。

#### 【0307】

尚、階調調整等のために、画像形成層を支持体の一方の側に2層以上又は支持体の両側に1層以上設置してもよい。

#### 【0308】

(染料)

本発明の熱現像感光材料においては、画像形成層を透過する光の量又は波長分布を制御するために画像形成層と同じ側又は反対の側にフィルター層を形成するか、画像形成層に染料又は顔料を含有させることが好ましい。

#### 【0309】

用いられる染料としては、熱現像材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、熱現像感光材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特開2001-83655号に開示されるようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本発明ではチオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料（本発明ではピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ）、又、スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、又はピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

#### 【0310】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロブテン-

2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは、分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4,5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。以下、本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料と呼ぶ。尚、染料としては、特開平8-201959号の化合物も好ましい。

### 【0311】

#### (構成層の塗布)

本発明の熱現像感光材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解又は分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成することが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（感光層、保護層等）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に、各層個別に塗布・乾燥の繰返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成し得ることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が70質量%以下となる前に、上層を設けることである。

### 【0312】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には特に制限はなく、例えばバーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法等の公知の方法を用いることができる。これらの中で、より好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法は、スライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は、感光層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きと共に塗布する場合についても同様である。熱現像感光材料における同時重層塗布方法に関しては、特開2000-15173号に詳細な記載がある。

### 【0313】

本発明において、塗布銀量は熱現像感光材料の目的に応じた適量を選ぶことが好ましいが、医療用画像を目的とする場合には0.3～1.5 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～1.5 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。該塗布銀量の内、ハロゲン化銀に由来するものは、全銀量に対して2～18%を占めることが好ましく、更には5



～ 1 5 % が好ましい。

【 0 3 1 4 】

又、本発明において、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{18}$ 個/ $\text{m}^2$ が好ましい。更には $1\times 10^{15}\sim 1\times 10^{17}$ 個/ $\text{m}^2$ が好ましい。

【 0 3 1 5 】

更に、前記の非感光性長鎖脂肪族カルボン酸銀の塗布密度は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子 1 個当たり $1\times 10^{-17}\sim 1\times 10^{-14}$  g が好ましく、 $1\times 10^{-16}\sim 1\times 10^{-15}$  g がより好ましい。

【 0 3 1 6 】

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

【 0 3 1 7 】

本発明においては、熱現像感光材料が、現像時に溶剤を $5\sim 1,000\text{ mg}/\text{m}^2$ の範囲で含有していることが好ましい。 $100\sim 500\text{ mg}/\text{m}^2$ であるように調整することがより好ましい。それにより、高感度、低カブリ、最高濃度の高い熱現像感光材料となる。

【 0 3 1 8 】

溶剤としては、特開 2 0 0 1 - 2 6 4 9 3 0 号の段落「0 0 3 0」に記載のものが挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。又、これらの溶剤は、単独又は数種類組み合わせ用いることができる。

【 0 3 1 9 】

尚、熱現像感光材料中の上記溶剤の含有量は、塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。又、当該溶剤の含有量は、含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

【 0 3 2 0 】

（包装体）

熱現像感光材料を保存する場合は、経時での濃度変化やカブリ発生を防止するため、包装体に収納して保存することが好ましい。包装体内の空隙率は0.01～10%、好ましくは0.02～5%とするのがよく、窒素封入を行って包装体内の窒素分圧を80%以上、好ましくは90%以上とするのがよい。

#### 【0321】

(熱現像感光材料の露光)

熱現像感光材料は、画像記録する際にレーザ光を用いるのが普通である。本発明においては、当該感光材料に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば当該感光材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、熱現像感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ(780nm、820nm)がより好ましく用いられる。

#### 【0322】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光の為す角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

#### 【0323】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ光走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55～88度、より好ましくは60～86度、更に好ましくは65～84度、最も好ましくは70～82度であることを言う。

#### 【0324】

レーザ光が感光材料に走査される時の、感光材料露光面でのビームスポット直径は好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下である。これは、スポット径が小さい方が、レーザ光入射角度の垂直からの「ずらし角度」を減らせる点で好ましい。尚、ビームスポット直径の下限は10 $\mu$ mである。このようなレーザ走査露光を行うことにより、干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

#### 【0325】

又、第 2 の方法として、露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳を掛ける、等の方法がよい。尚、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常、露光波長の分布が 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60 nm 程度である。

#### 【 0 3 2 6 】

更に、第 3 の態様としては、2 本以上のレーザ光を用いて、走査露光により画像を形成することも好ましい。このような複数本のレーザ光を利用した画像記録方法としては、高解像度化、高速化の要求から 1 回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段で使用されている技術であり、例えば特開昭 6 0 - 1 6 6 9 1 6 号等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザ光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f \theta$  レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザイメージャー等と原理的に同じレーザ走査光学装置である。

#### 【 0 3 2 7 】

レーザプリンタやデジタル複写機の画像書込み手段における感光体上へのレーザ光の結像は、1 回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むという用途から、一つのレーザ光の結像位置から 1 ライン分ずらして次のレーザ光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは、互いに副走査方向に像面上で数 10  $\mu\text{m}$  オーダーの間隔で近接しており、印字密度が 400 dpi (dpi とは、1 インチ = 2.54 cm 当たりのドット数を表す) で 2 ビームの副走査方向ピッチは 63.5  $\mu\text{m}$ 、600 dpi で 42.3  $\mu\text{m}$  である。このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に 2 本以上のレーザを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することが好ましい。この際、通常の 1 本のレーザ光 (波長  $\lambda$  [nm]) で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが  $E$  であり、露光に使用する  $N$  本のレーザ光が同一波長 (波長  $\lambda$  [nm])、同一露光エネルギー ( $E_n$ ) である場合に、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$  の範囲にする

のが好ましい。この様にすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザ光の画像形成層への反射は、レーザの露光エネルギーが低い  
ため低減され、ひいては干渉縞の発生が抑えられる。

#### 【0328】

尚、上述では複数本のレーザ光の波長を $\lambda$ と同一のものを使用した  
が、波長の異なるものを用いてもよい。この場合には、 $\lambda$  [nm] に対して  $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \leq (\lambda + 30)$  の範囲にするのが好ましい。

#### 【0329】

尚、上述した第1、第2及び第3の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；He-Neレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO<sub>2</sub>レーザ、COレーザ、He-Cdレーザ、N<sub>2</sub>レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP<sub>2</sub>レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でも、メンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が600～1200nmの半導体レーザによるレーザ光を用いるのが好ましい。尚、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザ光において、熱現像感光材料に走査される時の該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として5～75 $\mu$ m、長軸径として5～100 $\mu$ mの範囲であり、レーザ光走査速度は熱現像材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、熱現像感光材料毎に最適な値に設定することができる。

#### 【0330】

##### (熱現像処理装置)

本発明で言う熱現像処理装置は、構成としては、フィルムトレイで代表されるフィルム供給部、レーザ画像記録部、熱現像感光材料の全面に均一で安定した熱を供給する熱現像部、フィルム供給部からレーザ記録を経て、熱現像により画像形成された熱現像感光材料を装置外に排出するまでの搬送部から構成される。この態様の熱現像処理装置の具体例は図1に示すものである。

**【0331】**

熱現像装置100は、シート状の熱現像感光材料（フォトサーモグラフィックエレメント又は単にフィルムとも言う）を1枚ずつ給送する給送部110、給送されたフィルムFを露光する露光部120、露光されたフィルムFを現像する現像部130、現像を停止させる冷却部150と集積部160とを有し、給送部からフィルムFを供給するための供給ローラー対140、現像部にフィルムを送るための供給ローラー対144、各部間でフィルムFを円滑に移送するための搬送ローラー対141、142、143、145等複数のローラー対から成っている。熱現像部はフィルムFを現像する加熱手段として、外周にほぼ密着して保持しつつ加熱可能な複数の対向ローラー2を有するヒートドラム1と現像したフィルムFを剥離し冷却部に送るための剥離爪6等から成る。

**【0332】**

尚、熱現像感光材料の搬送速度は10～200mm/secが好ましい範囲である。

**【0333】**

熱現像感光材料の現像条件は、使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化するが、典型的には、適した高温において像様に露光した熱現像材料を加熱することにより現像を行うものである。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（約80～200℃、好ましくは約100～200℃）で、十分な時間（一般には約1秒～約2分間）、熱現像材料を加熱することにより現像される。

**【0334】**

加熱温度が80℃未満では短時間に十分な画像濃度が得られず、又、200℃を超えるとバインダーが熔融し、ローラーへの転写等画像そのものだけでなく、搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給を一切行わないで進行する。

**【0335】**

加熱する機器、装置あるいは手段としては、例えばホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱

手段等で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた熱現像材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理することが、均一な加熱を行う上で、又、熱効率、作業性等の観点から好ましく、保護層を有する側の面をヒートローラーに接触させながら搬送し、加熱処理して現像することが好ましい。

【0336】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。尚、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を表す。

【0337】

実施例 1

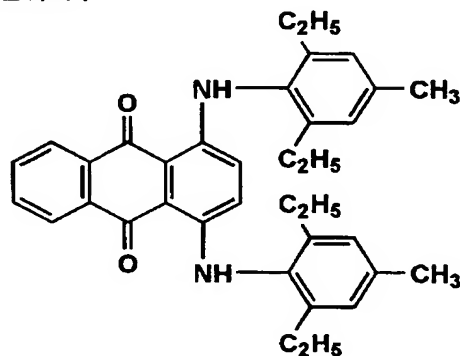
〈下引済み写真用支持体の作製〉

市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ  $175\ \mu\text{m}$  の、光学濃度で  $0.170$  (コニカ社製デンシトメータ PDA-65 にて測定) に下記青色染料で着色した PET フィルムの両面に  $8\text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{分}$  のコロナ放電処理を施し、一方の面に、下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、反対側の面に、下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚  $0.8\ \mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 B-1 とした。

【0338】

【化 19】

青色染料



【0339】

## (下引塗布液 a-1)

ブチルアクリレート／*t*-ブチルアクリレート／スチレン／2-ヒドロキシ  
エチルアクリレート (30／20／25／25%比) の共重合体ラテックス  
液 (固形分 30%)

270 g

(C-1)

0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8 g

水で 1 L に仕上げる

## (下引塗布液 b-1)

ブチルアクリレート／スチレン／グリシジルアクリレート (40／20／  
40%比) の共重合体ラテックス液 (固形分 30%)

270 g

(C-1)

0.6 g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8 g

水で 1 L に仕上げる。

## 【0340】

引き続き、上記下引層 A-1 及び下引層 B-1 の表面に、 $8\text{ W/m}^2 \cdot \text{分}$  のコ  
ロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0  
.  $1\text{ }\mu\text{m}$  になる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上には下記下引上層  
塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.  $4\text{ }\mu\text{m}$  になる様に帯電防止機能を持つ下引上層 B-  
2 として塗設した。

## (下引上層塗布液 a-2)

ゼラチン

 $0.4\text{ g/m}^2$  になる量

(C-1)

0.2 g

(C-2)

0.2 g

(C-3)

0.1 g

シリカ粒子 (平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$ )

0.1 g

水で 1 L に仕上げる

## (下引上層塗布液 b-2)

Sb ドープ  $\text{SnO}_2$  (SNS10M: 石原産業社製)

60 g

(C-4) を成分とするラテックス液 (固形分 20%)

80 g

硫酸アンモニウム

0. 5 g

(C-5)

1 2 g

ポリエチレングリコール (質量平均分子量 6 0 0)

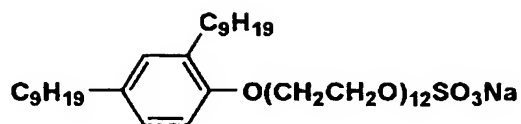
6 g

水で 1 L に仕上げる。

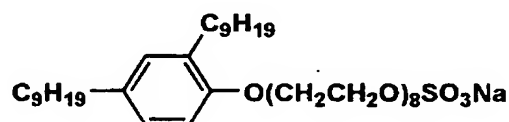
【 0 3 4 1 】

【化 2 0】

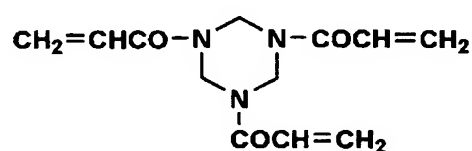
(C-1)



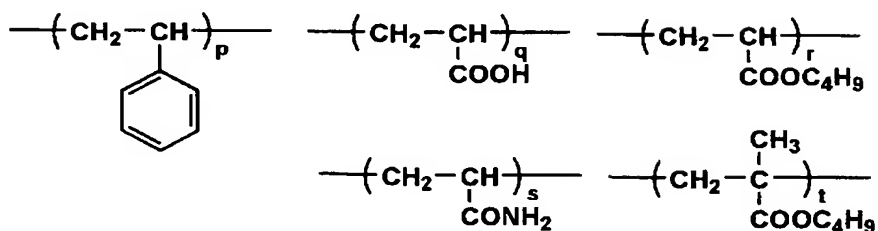
(C-2)



(C-3)



(C-4)



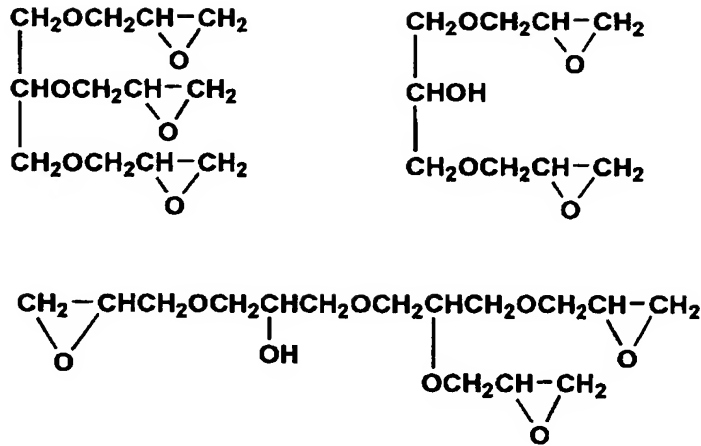
p:q:r:s:t=40:5:10:5:40(質量比)

【 0 3 4 2 】



## 【化 21】

## (C-5)



の 3 種の混合物

## 【0343】

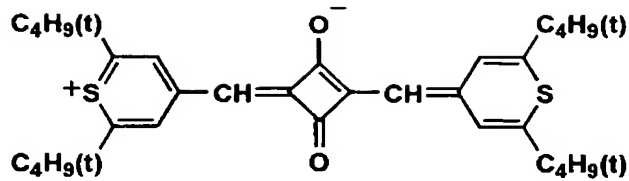
〈バックコート層塗布液の調製〉

メチルエチルケトン (MEK) 830 g を攪拌しながら、セルロースアセートプロピオネート (Eastman Chemical 社製: CAP482-20) 84.2 g 及びポリエステル樹脂 (Bostic 社: Vitel PE2200B) 4.5 g を添加し溶解した。次に、溶解した液に 0.30 g の下記赤外染料 1 を添加し、更にメタノール 43.2 g に溶解した弗素系界面活性剤 (旭硝子社製: サーフロン KH40) 4.5 g と弗素系界面活性剤 (大日本インキ社製: メガファッグ F120K) 2.3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。次にオレイルオレートの 2.5 g を添加した。最後に、MEK に 1% の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ (W. R. Grace 社製: シロイド 64X6000) を 75 g 添加、攪拌しバックコート層塗布液を調製した。

## 【0344】

## 【化 22】

## 赤外染料1



## 【0345】

〈バックコート層保護層（表面保護層）塗布液の調製〉

セルロースアセテートプロピオネート（10%MEK溶液）	15 g
単分散度15%の単分散シリカ（平均粒径：8 μm）	
（シリカ全質量の1%のアルミニウムで表面処理）	0.03 g
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> （CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O） <sub>12</sub> C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	0.05 g
弗素系界面活性剤（SF-17）	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
オレイルオレート	0.1 g
α-アルミナ（モース硬度9）	0.1 g

〈感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製〉

(A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	88.3 g
化合物（AO-1）の10%メタノール水溶液	10 ml
臭化カリウム	0.32 g
水で5429 mlに仕上げる	

(B1)

0.67モル/L硝酸銀水溶液	2635 ml
----------------	---------

(C1)

臭化カリウム	51.55 g
沃化カリウム	1.47 g
水で660 mlに仕上げる	

(D 1)

臭化カリウム	151.6 g
沃化カリウム	7.67 g
ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム (1%水溶液)	0.93 ml
$K_2(IrCl_6)$	
ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム	0.004 g
ヘキサクロロオスミウム (IV) 酸カリウム	0.004 g
水で 1982 ml に仕上げる	

(E 1)

0.4 モル/L 臭化カリウム水溶液                      下記銀電位制御量

(F 1)

水酸化カリウム	0.71 g
水で 20 ml に仕上げる	

(G 1)

56%酢酸水溶液	18.0 ml
----------	---------

(H 1)

無水炭酸ナトリウム	1.72 g
水で 151 ml に仕上げる	

$AO-1: HO(CH_2CH_2O)_n[CH(CH_3)CH_2O]_{17}(CH_2CH_2O)_mH$  ( $m+n=5\sim7$ )。

【0346】

特公昭58-58288号に示される混合攪拌機を用いて溶液(A 1)に溶液(B 1)の1/4量及び溶液(C 1)全量を20℃、pAg 8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し核形成を行った。1分後に溶液(F 1)の全量を添加した。この間、pAgの調整を(E 1)を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液(B 1)の3/4量及び溶液(D 1)の全量を、20℃、pAg 8.09に制御しながら、14分15秒かけて同時混合法により添加した。5分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液(G 1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000 mlを残して上澄み液を取り除き、

水を10L加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10L加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60℃に昇温し、更に120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

#### 【0347】

この乳剤は、平均粒子サイズ25nm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった(AgIの含有率は3.5モル%)。

#### 【0348】

##### 〈感光性ハロゲン化銀乳剤Bの調製〉

同時混合法による添加時の温度を40℃に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ50nm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった(AgIの含有率は3.5モル%)。

#### 【0349】

##### 〈感光性ハロゲン化銀乳剤Cの調製〉

同時混合法による添加時の温度を10℃に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ10nm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった(AgIの含有率は3.5モル%)。

#### 【0350】

##### 〈感光性ハロゲン化銀乳剤Dの調製〉

同時混合法による添加時の温度を5℃に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ8nm、粒子サイズの変動係数12%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった(AgIの含有率は3.5モル%)。

#### 【0351】

#### 〈感光性ハロゲン化銀乳剤 E の調製〉

同時混合法による添加時の温度を 4 5 °C に変更した以外は感光性ハロゲン化銀乳剤 A の調製と同様に行った。この乳剤は平均粒子サイズ 5 5 n m 、粒子サイズの変動係数 1 2 % 、〔 1 0 0 〕面比率 9 2 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった ( A g I の含有率は 3 . 5 モル % ) 。

#### 【 0 3 5 2 】

##### 〈粉末有機銀塩 A の調製〉

4 7 2 0 m l の純水にベヘン酸 1 3 0 . 8 g 、アラキジン酸 6 7 . 7 g 、ステアリン酸 4 3 . 6 g 、パルミチン酸 2 . 3 g を 8 0 °C で溶解した。次に 1 . 5 モル / L の水酸化ナトリウム水溶液 5 4 0 . 2 m l を添加し濃硝酸 6 . 9 m l を加えた後、5 5 °C に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を 5 5 °C に保ったまま、感光性ハロゲン化銀乳剤 ( 表 1 に記載の種類と添加量 ) と純水 4 5 0 m l を添加し 5 分間搅拌した。

#### 【 0 3 5 3 】

次に 1 モル / L の硝酸銀溶液 4 6 8 . 4 m l を 2 分間かけて添加し、1 0 分間搅拌し有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて搅拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が  $2 \mu S / c m$  になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー ( セイシン企業社製 ) を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が 0 . 1 % になるまで乾燥して乾燥済みの粉末有機銀塩 A を得た。この有機銀塩を用いて作製した熱現像感光材料試料 1 ( 後述 ) について電子顕微鏡を用いた分析結果から、平均粒径 ( 円相当径 )  $0 . 0 8 \mu m$  、アスペクト比 5 、単分散度 1 0 % の平板状粒子であった。

#### 【 0 3 5 4 】

尚、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

##### 〈予備分散液 A の調製〉

画像形成層バインダーとして、 $SO_3K$  基含有ポリビニルブチラール ( T g 7

5℃、 $-SO_3K$ 基を0.2ミリモル/g含む) 14.57 gをMEK 1457 gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら、上記粉末有機銀塩A500 gを徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

#### 【0355】

##### 〈感光性乳剤分散液1の調製〉

予備分散液Aをポンプを用いてミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ(東レ社製:トレセラム)を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型(VMA-GETZMANN社製)に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行うことにより感光性乳剤分散液1を調製した。

#### 【0356】

##### 〈安定剤液の調製〉

1.0 gの安定剤1、0.31 gの酢酸カリウムをメタノール4.97 gに溶解し安定剤液を調製した。

#### 【0357】

##### 〈赤外増感色素液Aの調製〉

19.2 mgの赤外増感色素、1.488 gの2-クロロ安息香酸、2.779 gの安定剤2及び365 mgの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを31.3 mlのMEKに暗所にて溶解し赤外増感色素液Aを調製した。

#### 【0358】

##### 〈添加液aの調製〉

還元剤(表1に記載の化合物と量)と一般式(YA)で表される化合物又はシアン発色性ロイコ染料(表1に記載の化合物と量)、1.54 gの4-メチルフタル酸、0.48 gの前記赤外染料1をMEK 110 gに溶解し、添加液aとした。

#### 【0359】

##### 〈添加液bの調製〉

1.56 gのカブリ防止剤2、0.5 gのカブリ防止剤3、0.5 gのカブリ

防止剤 4、3.43 g のフトラジンを MEK 40.9 g に溶解し添加液 b とした。  
。

#### 【0360】

〈添加液 c の調製〉

省銀化剤（表 1 に記載） 0.5 g を MEK 39.5 g に溶解し添加液 c とした。  
。

#### 【0361】

〈添加液 d の調製〉

1 g の強色増感剤 1 を MEK 9 g に溶解し、添加液 d とした。

#### 【0362】

〈添加液 e の調製〉

1.0 g の p-トルエンチオスルホン酸カリウムを MEK 9.0 g に溶解し、  
添加液 e とした。

#### 【0363】

〈添加液 f の調製〉

1.0 g のビニルスルホン〔 $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$ 〕を含有  
するカブリ防止剤を MEK 9.0 g に溶解し、添加液 f とした。

#### 【0364】

〈画像形成層塗布液の調製〉

不活性気体雰囲気下（窒素 97%）において、前記感光性乳剤分散液 1 の 50  
g 及び MEK 15.11 g を攪拌しながら 21℃ に保温し、化学増感剤 S-5（  
0.5% メタノール溶液）1000  $\mu\text{l}$  を加え、2 分後にカブリ防止剤 1（10  
% メタノール溶液）390  $\mu\text{l}$  を加えて 1 時間攪拌した。更に臭化カルシウム（  
10% メタノール溶液）494  $\mu\text{l}$  を添加して 10 分攪拌した後に上記の有機化  
学増感剤の 1/20 モル相当の金増感剤 Au-5 を添加し、更に 20 分攪拌した  
。続いて、安定剤液 167 ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32 g の前  
記赤外増感色素液 A を添加して 1 時間攪拌した。その後、温度を 13℃ まで降温  
して更に 30 分攪拌した。13℃ に保温したまま、6.4 g の添加液 d、0.5  
g の添加液 e、0.5 g の添加液 f、予備分散液 A で使用したバインダー 13.

3 1 g を添加して 3 0 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9 . 4 % M E K 溶液） 1 . 0 8 4 g を添加して 1 5 分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、 1 2 . 4 3 g の添加液 a、 1 . 6 m l の D e s m o d u r N 3 3 0 0 / モーベイ社製の脂肪族イソシアネート（ 1 0 % M E K 溶液）、 4 . 2 7 g の添加液 b、 4 . 0 g の添加液 c を順次添加し攪拌することにより画像形成層塗布液を得た。

【 0 3 6 5 】

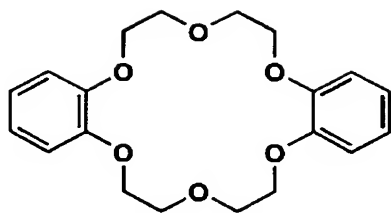
安定剤液を初めとする各塗布液、画像形成層塗布液の調製に用いた添加剤の構造を以下に示す。

【 0 3 6 6 】

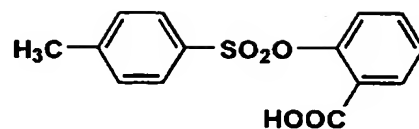


## 【化 23】

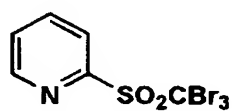
安定剤1



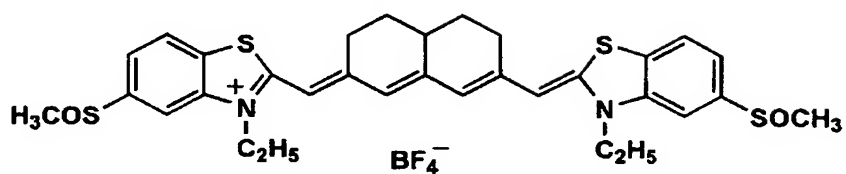
安定剤2



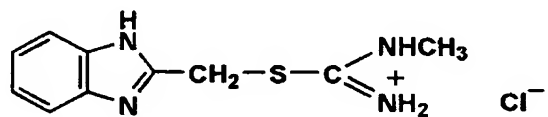
カブリ防止剤2



赤外増感色素



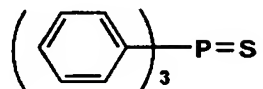
強色増感剤1



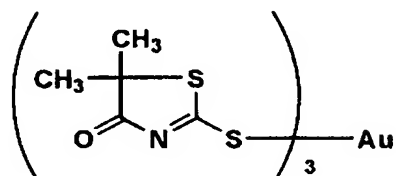
【0367】

【化2 4】

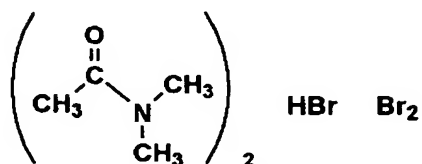
## 化学增感剂S-5



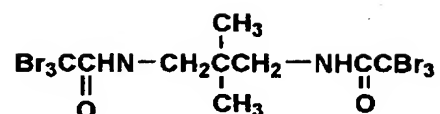
**Au-5**



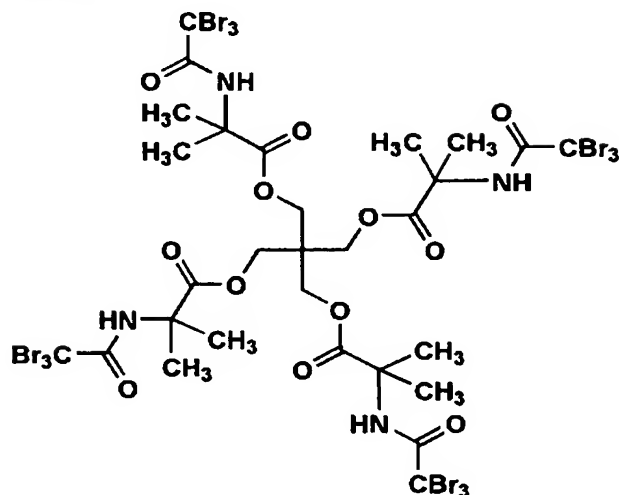
## カブリ防止剤1



### カブリ防止剤3



## カブリ防止剤4



【 0 3 6 8 】

### 〈画像形成層保護層下層（表面保護層下層）の調製〉

アセトン	5 g
MEK	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
単分散度 15% 単分散シリカ (平均粒径: 3 $\mu$ m)	0.140 g
(シリカ全質量の 1% のアルミニウムで表面処理)	
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g
弗素系界面活性剤 (SF-17: 前出)	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
$\alpha$ -アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

〈画像形成層保護層上層 (表面保護層上層) の調製〉

アセトン	5 g
メチルエチルケトン	21 g
セルロースアセテートブチレート	2.3 g
メタノール	7 g
フタラジン	0.25 g
単分散度 15% 単分散シリカ (平均粒径: 3 $\mu$ m)	0.140 g
(シリカ全質量の 1 質量% のアルミニウムで表面処理)	
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.035 g
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	0.01 g
弗素系界面活性剤 (SF-17: 前出)	0.01 g
ステアリン酸	0.1 g
ステアリン酸ブチル	0.1 g
$\alpha$ -アルミナ (モース硬度 9)	0.1 g

〈熱現像感光材料の作製〉

前記のように調製したバックコート層塗布液、バックコート層保護層塗布液を

、乾燥膜厚がそれぞれ  $3.5\ \mu\text{m}$  になるように、下引上層 B-2 上に押出しコーターにて塗布速度  $50\ \text{m}/\text{min}$  にて塗布を行った。尚、乾燥は乾燥温度  $100^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて 5 分間かけて行った。

#### 【0369】

前記画像形成層塗布液と画像形成層保護層（表面保護層）塗布液を押出し（エクストルージョン）コーターを用いて塗布速度  $50\ \text{m}/\text{min}$  にて、下引上層 A-2 上に同時重層塗布することにより表 1 に示す感光材料試料 1~20 を作製した。塗布は、画像形成層は塗布銀量  $1.2\ \text{g}/\text{m}^2$ 、画像形成層保護層（表面保護層）は乾燥膜厚で  $2.5\ \mu\text{m}$ （表面保護層上層  $1.3\ \mu\text{m}$ 、表面保護層下層  $1.2\ \mu\text{m}$ ）になる様に行った後、乾燥温度  $75^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて 10 分間乾燥を行った。

#### 【0370】

尚、試料 12 については、試料 11 におけるバックコート層保護層、画像形成層保護層（上層及び下層）の弗素系活性剤を SF-17 から  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$  に変更した以外は試料 11 と同様にして試料を作製した。

#### 【0371】

試料 13 については、試料 11 での予備分散液 A の調整における画像形成層バインダーとして、 $\text{SO}_3\text{K}$  基含有ポリビニルブチラール（ $T_g\ 75^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_3\text{K}$  を  $0.2\ \text{ミリモル}/\text{g}$  含む）に代えて、 $\text{SO}_3\text{K}$  基含有ポリビニルブチラール（ $T_g\ 65^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_3\text{K}$  を  $0.2\ \text{ミリモル}/\text{g}$  含む）を用いたこと以外は試料 11 と同様にして試料を作製した。

#### 【0372】

##### 〈露光及び現像処理〉

上記のように作製した熱現像感光材料試料 1~20 を半切サイズ（ $34.5\ \text{cm} \times 43.0\ \text{cm}$ ）に加工した後、図 1 に示す熱現像処理装置を用いて以下の要領で処理した。

#### 【0373】

熱現像感光材料試料をフィルムトレイから取り出し、レーザ露光部に搬送した後、画像形成層面側から、高周波重畳にて波長  $810\ \text{nm}$  の縦マルチモード化さ

れた半導体レーザ（1本の最大出力35mWを2本合波して最大出力70mWにしたもの）を露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与えた。この際、熱現像感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。その後、熱現像感光材料は熱現像部へと搬送され、ヒートドラムが熱現像感光材料の画像形成層側の保護層とドラム表面とが接触するようにして、123℃で13.5秒熱現像処理した後、熱現像感光材料を装置外に搬出した。この時の感光材料供給部から画像露光部までの搬送速度、画像露光部での搬送速度、熱現像部での搬送速度はそれぞれ20mm/secで行った。尚、露光及び現像は23℃・50%RHに調湿した部屋で行った。露光は最高出力から1段ごとに露光エネルギー量をlogE0.05ずつ減じながら階段状に行った。

#### 【0374】

##### 〈性能評価〉

熱現像された各画像について下記性能を評価した。

#### 【0375】

##### 《画像濃度》

上記の条件にて得られた画像の最高濃度部の値を濃度計により測定し画像濃度として示した。

#### 【0376】

##### 《平均階調》

得られたセンチメートル試料をPDM65透過濃度計（コニカ社製）を用いて濃度測定し、測定結果をコンピューター処理して特性曲線を得た。この特性曲線から光学濃度0.25～2.5の平均階調（Ga）値を求めた。

#### 【0377】

##### 《銀色調》

各熱現像感光材料試料に胸部X線画像を焼き付け、処理後の銀色調をシャーカステンを使って目視で評価した。この時の標準サンプルとしてコニカ社製の湿式処理のレーザイメージャ用フィルムを用い、標準サンプルとの相対的な色調を目視で、以下の基準で0.5刻みの評価をした。

#### 【0378】

- 5：標準サンプルと同じ色調
- 4：標準サンプルとほぼ同じ好ましい色調
- 3：標準サンプルとやや色調は異なるが実技上問題ないレベル
- 2：標準サンプルと明らかに異なる色調
- 1：標準サンプルと異なる不快な色調

《光照射画像保存性》

各熱現像感光材料試料を上記と同様の露光、現像を行った後、輝度 1 0 0 0 ルックスのシャーカステン上に貼り付け 1 0 日間放置した後の画像の変化を目視で、以下の基準で 0. 5 刻みの評価をした。

【0 3 7 9】

- 5：殆ど変化なし
  - 4：僅かに色調変化が見られる
  - 3：一部に色調変化とカブリの増大が見られる
  - 2：色調変化とカブリの増大が可成りの部分に見られる
  - 1：色調変化とカブリの増大が顕著、全面で強い濃度ムラが発生する
- 結果を併せて表 1 に示す。

【0 3 8 0】

【表 1】

試料 No.	感光性 AgX 種類 量(g)	一般式(YA) のロイコ染料 種類 量(g)	シアン発色性 ロイコ染料 種類 量(g)	一般式(1) の還元剤 種類 量(g)	省銀 化剤	画像 濃度	平均 階調 (Ga)	銀色調	画像 保存性
1(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-10 0.159	1-4 27.98	G-1	4.3	2.7	5.0	5.0
2(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-2 0.159	CA-10 0.159	1-7 27.98	G-1	4.3	2.7	5.0	5.0
3(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-9 0.159	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.5	2.7	5.0	5.0
4(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-2 0.159	1-10 27.98	G-1	4.5	2.7	5.0	5.0
5(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-5 0.159	1-10 27.98	G-1	4.5	2.7	5.0	5.0
6(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-8 0.159	1-10 27.98	G-1	4.5	2.7	5.0	5.0
7(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-9 0.159	1-10 27.98	H-6	4.5	2.8	5.0	5.0
8(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-8 0.159	1-10 27.98	S-1	4.3	2.6	5.0	5.0
9(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-8 0.159	1-10 27.98	TPT	4.3	2.6	5.0	5.0
10(本発明)	A 45.3	YA-1 0.159	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.2	2.7	5.0	5.0
11(本発明)	A 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.0	2.7	4.5	5.0
12(本発明)	A 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.0	2.7	4.5	5.0
13(本発明)	A 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.0	2.7	4.0	5.0
14(本発明)	B 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	3.9	2.7	4.0	5.0
15(本発明)	C 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	4.2	2.7	4.0	4.5
16(比較)	D 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	3.6	2.7	3.0	3.0
17(比較)	E 45.3	なし	CA-10 0.159	1-10 27.98	G-1	3.5	2.7	3.0	4.0
18(比較)	A 45.3	なし	なし	1-10 27.98	G-1	3.5	2.7	2.5	4.0
19(比較)	A 45.3	なし	CA-10 0.159	a 27.98	G-1	2.9	2.7	3.0	2.5
20(本発明)	A/E 36.2/9.1	YA-1 0.159	CA-10 0.159	併用*	G-1	4.2	2.5	5.0	5.0

【0381】

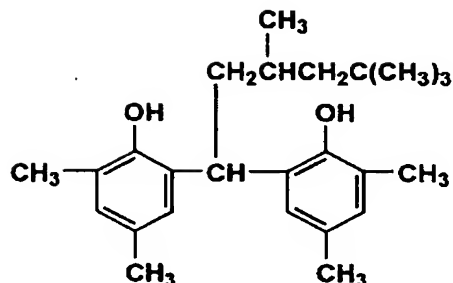
TPT: トリフェニルテトラゾリウム

\*: 1-10/b = 4.20/23.78

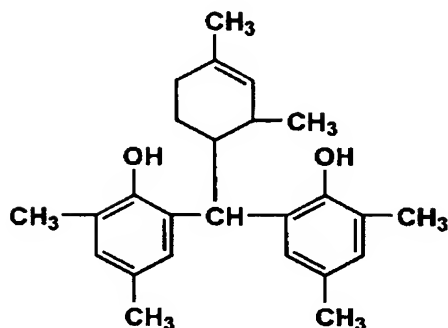
【0382】

【化25】

a



b



【0383】

表1から、比較の熱現像感光材料と比べて、本発明の熱現像感光材料は、高濃度で、銀色調、光照射画像保存性に優れていることが明らかである。

【0384】

又、試料11と12を比較すると、搬送性、環境適性（生体内での蓄積性）については、試料11の方が優れた特性を有することが判った。又、試料11と13を比較すると、高温保存時の画像保存性については、試料11の方が優れた特性を有することが判った。更に、試料20と1を比較すると、試料20の方が、熱現像時に温度変化が生じて、より安定した濃度の画像が得られる点で優れていることが判った。

【0385】

【発明の効果】

本発明により、高濃度で、光照射画像保存性、銀色調に優れた熱現像感光材料



を提供することが出来る。又、必要により、更に高温保存時の画像保存性に優れ、あるいはフィルムの搬送性、環境適性に優れた熱現像感光材料を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

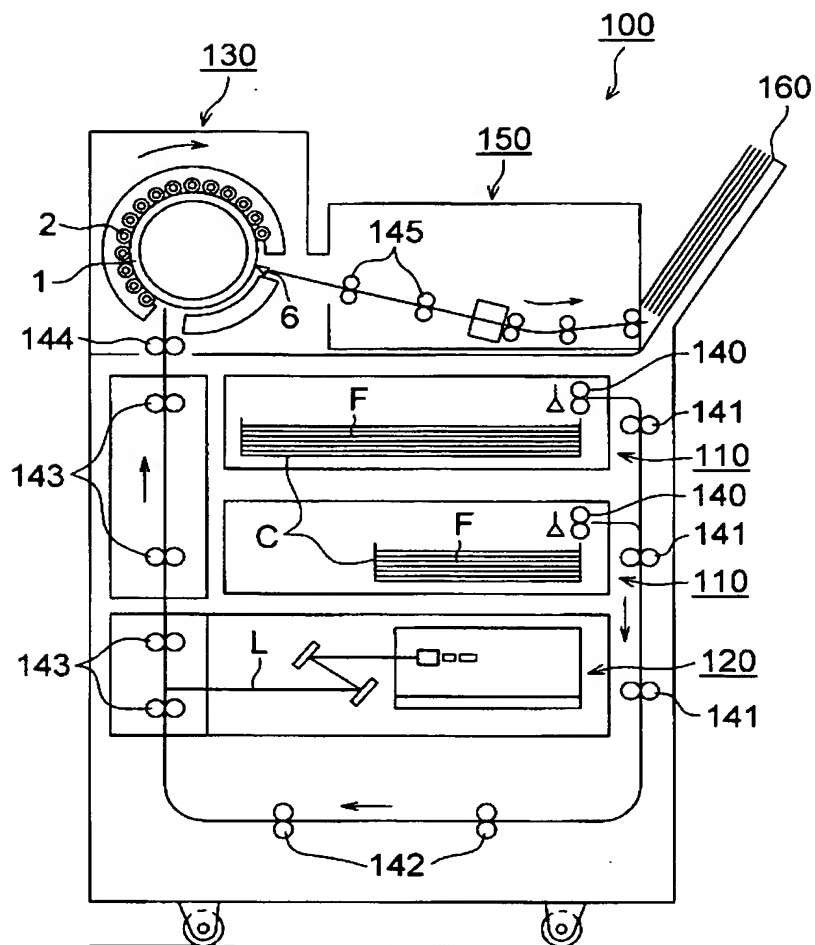
本発明の熱現像感光材料を処理する熱現像処理装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ヒートドラム
- 2 対向ローラー
- 6 剥離爪
- 1 0 0 熱現像装置
- 1 1 0 給送部
- 1 2 0 露光部
- 1 3 0 現像部
- 1 4 0 供給ローラー対
- 1 4 1, 1 4 2, 1 4 3, 1 4 5 搬送ローラー対
- 1 4 4 供給ローラー対
- 1 5 0 冷却部
- 1 6 0 集積部
- F フィルム
- C フィルムトレイ
- L レーザビーム

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

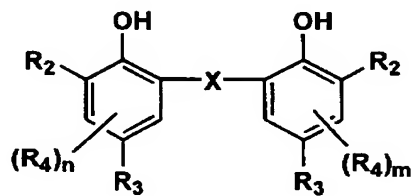
【要約】

【課題】 高濃度であり、光照射画像保存性、銀色調に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供することが出来る。又、必要により更に高温保存時の画像保存性に優れ、あるいはフィルムの搬送性、環境適性に優れた熱現像感光材料及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、有機銀塩、ハロゲン化銀、バインダー及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料において、前記ハロゲン化銀が平均粒子サイズ 10～50 nm のハロゲン化銀粒子を含有し、かつ前記還元剤が下記一般式(1)で表されるビスフェノール化合物であり、更にシアン発色性ロイコ染料を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 5 5 2 6
受付番号	5 0 3 0 0 0 4 0 7 9 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 1月14日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 0 5 5 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社